I.

ÜBER NITRID UND CARBID DES BERYLLIUMS.

II.

ÜBER NEUE PRODUKTE DER ELEKTROCHEMISCHEN OXYDATION DES PHENOLS.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

EMIL BRUNNER

AUS BASEL

BASEL
BUCHDRUCKEREI ZUM HIRZEN A.-G.
1915.

I.

ÜBER NITRID UND CARBID DES BERYLLIUMS.

II.

ÜBER NEUE PRODUKTE DER ELEKTROCHEMISCHEN OXYDATION DES PHENOLS.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

EMIL BRUNNER

AUS BASEL

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

BASEL
BUCHDRUCKEREI ZUM HIRZEN A.-G.
1915.

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. Fr. Fichter und Dr. H. Rupe.

Basel, den 14. Juli 1914.

Prof. Dr. **J. Landmann,**
Dekan.

Meinen lieben Eltern in Dankbarkeit
gewidmet.

Mit vorliegenden Untersuchungen habe ich mich seit Dezember 1913 auf Anregung Herrn Prof. Fichters, meines verehrten Lehrers, beschäftigt. Für die rege Unterstützung die er meiner Arbeit angedeihen liess und die gütige Überlassung von Berylliumcarbonat zur anorganischen Untersuchung spreche ich ihm hiemit meinen herzlichen Dank aus.

I.

Über Nitrid und Carbid des Berylliums.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548801_0026

Einleitung.

Die Darstellung des schon von *A. Vournasos*[1]) erwähnten Berylliumnitrids aus Metall und Stickstoff oder Ammoniak ist zuerst von *A. Spengel*[2]) beschrieben worden. Zu seinen Versuchen diente krystallisiertes Beryllium von höchstens 92,2 % Gehalt; eine Reindarstellung von Nitrid war schon deshalb ausgeschlossen; die Produkte Spengels enthielten denn auch höchstens 41,7 % N (bei Anwendung von 87,0 % Metall und Ammoniak bei 850°). Reines Berylliumnitrid verlangt 50,7 % N und 49,3 % Be; zur Erzielung eines Produktes von dieser Zusammensetzung fehlte es aber an einem Verfahren zur Gewinnung vollkommen reinen Metalls. Nachdem diese Aufgabe durch *Fichter* und *Jablczynski*[3]) gelöst war, bildete die Gewinnung des reinen Nitrids zunächst den Zweck meiner Arbeit. Wenn auch der gewünschte Erfolg nicht voll und ganz eingetreten ist, so gaben doch die dabei gemachten Beobachtungen Anlass zu einer neuen Untersuchung über das Verhalten des Berylliumcarbids gegen Stickstoff; es wird darin gezeigt werden, dass das Carbid dabei glatt in Nitrid übergeht. Ein Vergleich mit anderen Carbiden, Nitriden und Hydriden von diesem Gesichtspunkt aus lohnt sich sehr.

Unter den mit Stickstoff Nitride liefernden Metallen gibt es solche, die ausserdem noch mit Stickstoff und Wasserstoff gleichzeitig sich vereinigen können zu Amiden und Imiden. Dazu gehören das Lithium, das mit Stickstoff bei gewöhnlicher Temperatur zunächst in Nitrid Li_3N, dann beim Erhitzen im Wasserstoffstrom in $LiNH_2$ und Li_2NH übergeht, welche auch direkt aus dem Metall und

[1]) Z. anorg. Ch. 77. 191 (1912).
[2]) Dissertation Spengel, Basel, 1912.
[3]) F. Fichter und K. Jablczynski, B. 46. pag. 1604.

Ammoniak zu erhalten sind[1]). Ferner gehören hieher die drei eigentlichen Erdalkalimetalle Calcium, Strontium, Barium, die ganz analoge Verbindungen geben[2]). Wie aus den zitierten Arbeiten ersichtlich, sind alle diese Metalle auch im Stande mit Wasserstoff Hydride zu liefern. Stellen wir ihnen diejenigen Metalle gegenüber, die nur Nitride liefern wie Magnesium und Aluminium, bei denen wir aber auch die Hydridbildung vermissen, so stellt sich folgender Zusammenhang heraus:

Nur solche Metalle geben Verbindungen mit Stickstoff und Wasserstoff die selbst mit letzterem reagieren.

Das Beryllium schliesst sich dieser Regel vollkommen an, indem nie der geringste Anhaltspunkt für eine Amid- oder Imidbildung gefunden wurde, andererseits ein Berylliumhydrid nicht existiert.

Im periodischen System kommt das analoge Verhalten der angeführten nebeneinander stehenden Elemente sehr gut zum Ausdruck

Li	Be	B	C	N	O	F
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
K	Ca	Sc	Ti			
Rb	Sr	Y	Zr			
Cs	Ba	La	Ce			
	Ra		Th			

Die Elemente Be, Mg, Al, und vermutlich Bor bilden demnach in dieser Beziehung eine Art Insel, denn beim Kohlenstoff ist die Fähigkeit zur Bildung von Stickstoff- und Wasserstoffhaltigen Verbindungen wieder voll entwickelt. Inwiefern sich das Verhalten von Be, Mg und Al auf die schweren Glieder der Aluminiumgruppe oder der Kohlenstoffgruppe erstreckt, lässt sich zur Zeit noch nicht beurteilen.

Die Metallcarbide leiten sich ab entweder vom Methan oder vom Acetylen, welche Einteilung sowohl auf Grund der Zusammen-

[1]) F. W. Dafert und R. Miklauz, Monathefte f. Chemie 30, 469; C. 1909 II. 1622
" " " " 31, 981; C. 1911 I. 459
" " " " 33, 63; C. 1912 I. 1178
O. Ruff und H. Goerges B. 44, 502; C. 1911 I. 1106.
F. W. Dafert und R. Miklauz B. 44, 809; C. 1911 I. 1107.

[2]) F. W. Dafert und R. Miklauz, Monatshefte f. Ch. 34, 1685; C. 1914 I. 612.

setzung als auf Grund der Zersetzung mit Wasser oder mit Säuren resp. Alkalien berechtigt ist. Zu den „Methaniden“ gehören Berylliumcarbid und Aluminiumcarbid, zu den Acetyliden die Carbide von Calcium, Strontium, Barium. Die Verschiedenheit der Reaktionsfähigkeit mit Stickstoff lässt sich in folgender Gesetzmässigkeit aussprechen:

Die Acetylide geben Kohlenstoff- und Stickstoffhaltige Metallverbindungen, die Methanide unter völliger Abscheidung des Kohlenstoffs Nitride.

Letztere Reaktion habe ich allerdings erst am Berylliumcarbid in dieser Arbeit nachgewiesen; für das Aluminiumcarbid steht der entscheidende Versuch noch aus. Wie sich Magnesiumcarbid verhalten würde, ist von grösstem Interesse, doch bei der Unbeständigkeit des Magnesiumcarbids kaum zu entscheiden. Es liesse sich die Hypothese aufstellen, dass die oben geschilderte Unfähigkeit der Nitride, Wasserstoff aufzunehmen mit der Unfähigkeit der Carbide, Stickstoff aufzunehmen, parallel geht. Leider reicht das bisherige experimentelle Material bei weitem nicht aus, um derartige Perspectiven zu prüfen; ich kann die Hypothese nur als Anregung zu künftigen Untersuchungen betrachten. Es sind zwar noch viele Carbide bekannt die, mit Stickstoff oder mit Ammoniak reagieren, wie die Carbide von Lanthan, Cer, Neodym, Praseodym[1]; aber die Untersuchung dieser Beispiele wird mit Schwierigkeiten verknüpft sein, da in den angeführten Fällen schon die Carbide, nach ihren Zersetzungsprodukten mit Wasser zu schliessen (im Durchschnitt 70 % C_2H_2, 25 % CH_4, 4 % C_2H_4), nicht ganz einfache Verhältnisse aufweisen, vielleicht selbst Gemische sind oder wenigstens einen Mischtypus repräsentieren.

[1]) H. Moissan, Comptes rend., 123. 148 (1896); 131. 595 (1900).

Darstellung des Berylliummetalls.

Das Metall wurde durch Schmelzflusselektrolyse eines Gemisches von Natrium- und Berylliumfluorid gewonnen, da schon *A. Spengel*[1]) diese Methode weit geeigneter gefunden hatte gegenüber der rein chemischen Reduktion mit Natrium; *Fichter* und *Jablczynski*[2]) haben sie verbessert durch Anwendung eines Salzgemisches von 1 Mol Na F auf 2 Mol Be F_2 welches ich zu allen Versuchen benützt habe. Der Darstellung grösserer Mengen stand einzig die Ausbeute an Metall hindernd im Wege. So erhielten die eben genannten Autoren durch 2 bis 3 stündiges Elektrolysieren von 50—60 gr Salzmischung 1,2 gr krystallisiertes Beryllium. Ich war deshalb bestrebt, das Verfahren hauptsächlich in dieser Richtung zu vervollkommen; seine Beschreibung soll im folgenden gegeben werden.

Berylliumcarbonat oder Oxyd wird in der berechneten Menge 40 % Flusssäure gelöst, wobei durch Einstellen der Platinschale in kaltes Wasser gekühlt wird. Durch Eindampfen der farblosen Lösung auf freier Flamme entfernt man das Wasser möglichst vollständig, wobei das Rühren mit zunehmender Konzentration erschwert wird durch die syrupartige Konsistenz des zurückbleibenden Fluorids. Das Natriumfluorid wird nicht schon während des Eindampfens zugesetzt, da es doch grösstenteils ungelöst bleibt und lästiges Stossen verursacht. Das Wasser soll vertrieben werden, um während des Erhitzens vor dem Gebläse Hydrolyse zu vermeiden, die das Fluorid in schwerer lösliche basische Salze verwandelt. Sobald der Inhalt der Schale hart und trocken ist, fügt man die berechnete Menge Natriumfluorid und etwas Flusssäure zu, mischt durch und erhitzt mit einer grossen Gebläseflamme. Unter Aufblähen schmilzt die Masse zu einem klaren farblosen Glase zusammen, auf dessen Oberfläche gewöhnlich etwas schwarzer Schaum schwimmt, der (was nicht zu empfehlen

[1]) Dissertation, Basel 1912.
[2]) B. 44, 1604.

ist) durch anhaltendes Glühen verschwindet, wobei aber infolge Hydrolyse die Schmelze sich trübt; während des Erkaltens tritt letzteres immer ein, nur bei der Darstellung kleiner Mengen des Gemisches (20 gr) gelingt es, Produkte zu erhalten, die auch nach dem Erkalten völlig durchsichtig sind, wahrscheinlich weil dann das Eindampfen und Zusammenschmelzen leichter und rascher verläuft. Die weisse, porzellanartige Masse von der 120 gr in einer Operation gewonnen wurden löst sich nach dem Zerkleinern immer noch rasch völlig auf mit saurer Reaktion.

Zur Elektrolyse diente folgender Apparat: Die Anode ist ein zylindrischer Kohlenstab von 40 mm Durchmesser; in vertikaler Richtung beweglich, kann er in den zugleich als Kathode dienenden Nickeltiegel von 130 cm^3 Inhalt gesenkt werden; letzterer sitzt in einem aus einem Porzellantigel mit darum gelegter Wicklung bestehenden elektrischen Widerstandsofen. Der Heizdraht besteht aus der sehr widerstandsfähigen Chrom-Nickellegierung, Chronin. Das Erhitzen im Bunsenbrenner bringt den Nachteil mit sich, dass hauptsächlich der Boden auf hohe Temperatur gebracht wird während die Schmelze im oberen Teil des Tiegels einfriert, falls man nicht durch hohe anodische Stromdichte dafür sorgt, dass zwischen Kohle und Elektrolyt viel Joule'sche Wärme erzeugt wird; letzteres ist aber zu verwerfen, denn bei der hohen Temperatur verwandelt der frei zutretende Luftsauerstoff die Schmelze in Oxyd resp. in basische Fluoride, die sich später nur schwer in Wasser lösen. Die bei grosser Stromdichte an der Anode auftretende Lichtercheinung (sie kann jederzeit willkürlich hervorgerufen werden durch Emporziehen der Kohle wobei die vom Elektrolyten benetzte Fläche kleiner wird) heisst Anodeneffekt, der aus dem eben angeführten Grunde schädlich ist. Die Hand in Hand gehende Temperaturerhöhung ist so stark, dass das Beryllium teilweise zu kleinen Kügelchen zusammenschmilzt, die sich am starkglühenden Tiegelboden mit dem Nickel legieren und zur Durchlöcherung führen. Bei Anwendung der gleichmässig wirkenden äusseren elektrischen Heizung ist man auf Zuhilfenahme des Anodeneffektes gar nicht angewiesen; er tritt bei genügender Eintauchtiefe des Kohlenstabes überhaupt nie auf und eine Regulierung der Badtemperatur, wie sie allerdings rasch sich nur mit dem Bunsenbrenner durchführen

lässt, fällt dahin. Geschmolzene Metallkügelchen konnten denn auch nie beobachtet werden. Ein Tiegel hält etwa 3—4 Operationen von 8—9 Stunden Dauer aus.

Zur Durchführung der Elektrolyse selber werden 100 gr. Fluoridgemisch eingeschmolzen und in die bei 600° dünnflüssige Masse der Kohlenstab etwa 2 cm tief eingesenkt; da die Anode sich alsbald mit einer erstarrten Salzschicht umgiebt, die hohen Übergangswiderstand verursacht, so geht anfangs nur bei 50—60 Volt Badspannung Strom durch unter gleichzeitigem Auftreten von Anodeneffekt, der die Kohle zum Glühen bringt. Ist der Elektrolyt durch und durch erhitzt und wieder dünnflüssig, so genügt eine Badspannung von 8—9 Volt um 10—12 Amp., bei 13—15 Volt um 20 Amp. durchsuschicken. Während der ersten Stunde ist Aufmerksamkeit erforderlich, da Blasenbildung und Schäumen auftritt, dem durch Aufstechen der mit schwachem Knall explodierenden Blasen abgeholfen wird. Nach und nach verschwindet die bei der Darstellung des Fluorids sich bildende schwarze Verunreinigung und der Tiegelinhalt erscheint wasserhell; dies trat sogar bei stark getrübten Salzgemischen ein, so dass die elektrochemische Reduktion von Berylliumoxyd in einem Fluoridbad vielleicht doch möglich wäre. Ein stechend riechendes Gas (CF_4 oder COF_2 ?) kann immer wahrgenommen werden. Während des nun ruhigen Verlaufs lässt sich die zunehmende Bildung von Beryllium an der Kathode schön verfolgen; nach 1 $^1/_2$ bis bis 2 Stunden ist die Menge der lockeren Krystallmasse so gross, dass sie den Raum zwischen den Elektroden ausfüllt und häufig Kurzschluss hervorruft; sucht man dem durch Emporziehen der Kohle zu begegnen, so tritt Anodeneffekt auf. Man unterbricht darum und entfernt die Anode. Mit einem Nickelspatel lässt sich das zusammenhängende, schwammige Massen bildende Metall von der Tiegelwand lösen, vom anhaftenden Elektrolyten durch Abtropfen trennen und dann herausziehen. Die Elektrolyse wird nach dem Zugeben von frischem Salzgemisch fortgesetzt, eine Manipulation, welche so oft wiederholt werden kann, als die zur Verfügung stehende Zeit es erlaubt (8—10 Stunden). Die infolge ihres erhöhten Natriumfluoridgehaltes krystallinisch erstarrte Schmelze kann am folgenden Tage ohne weiteres wieder verwendet werden.

Die erhaltenen grauen metallhaltigen Massen werden mit dem Hammer und dem Diamantmörser grob zerkleinert, in einer Porzellanreibschale weiter pulverisiert und mit Wasser behandelt. Man giebt zu etwa 10 gr 50 cm^3 Wasser unter fortwährendem Rühren mit dem Pistill in der Reibschale; bald besitzt das Wasser so stark saure Reaktion, dass das Metall unter Gasentwicklung angegriffen wird, wobei der Geruch nach Acetylen auftritt; die Flüssigkeit samt Rückstand wird darum auf eine Filtriernutsche gebracht und rasch abgesaugt, das Filtrat gelangt alsbald in eine geräumige Platinschale zum Eindampfen, der Rückstand in die Reibschale zurück wo er der gleichen Behandlung mit frischem Wasser unterworfen wird. Das dritte Mal wird dem Filterrückstand eine Portion zerkleinerter Schmelze beigefügt usw., bis schliesslich das ganze Material in der Reibschale sich befindet. Der Waschprozess unter gleichzeitigem energischem Zerdrücken wird solange fortgesetzt, als das Waschwasser noch sauer reagiert und mit Ammoniak einen Niederschlag von $Be(OH)_2$ giebt.

Das so erhaltene Metall hat einen Gehalt von 80 % (gasvolumetrisch bestimmt), seine Menge beträgt 8—10 gr, das Ergebnis einer 8—10 Stunden dauernden Elektrolyse.

Beim Eindampfen der Waschwässer fällt das schwerlösliche Natriumfluorid als feiner Schlamm aus und verursacht Stossen; dies wird vermieden, wenn neben dem Rühren noch ein Luftstrom über die verdampfende Flüssigkeit geblassen wird, der eine Blasenbildung und damit das Stossen überhaupt nicht aufkommen lässt. Der trockene Rückstand samt etwas Flußsäure wird zu einer der bei der Elektrolyse gewonnenen Metallmenge aequivalenten Berylliumfluoridmenge gegeben und zusammengeschmolzen. Er dient zum Nachfüllen während des Elektrolysierens; das Natriumfluorid braucht nicht ersetzt zu werden, es kehrt ja immer wieder in den Betrieb zurück. Die Qualität des Metalls hängt von der Temperatur ab, bei der es gewonnen wurde; bei höherer Temperatur ist die Schmelze dünnflüssiger, sie tropft also vollständiger ab und aus der herausgefischten Krystallmasse ist weniger Salz durch Wascharbeit zu entfernen. Andererseits wird bei tieferer Temperatur das Beryllium weniger leicht oxydiert. So lieferte eine bei 600°—700° durchgeführte Operation 105 gr mit Krystallen

durchsetzte Salzmasse durch deren Auslaugen 6 gr 80 % Metall erhalten wurden; bei 750°—850° resultierte eine Salzmasse mit 9 % Metall von aber nur 72 % Gehalt. Niederere Temperatur hätte ein noch besseres Resultat gezeitigt. Die Stromausbeute beträgt 25 % — 30 %, nach den Angaben des Ampèremeters und der Zeitdauer berechnet.

Die weitere Reinigung gründet sich auf die Verschiedenheit der spez. Gewichte von Metall und dem die Verunreinigung bedingenden Oxyd; *Fichter* und *Jablczynski* benützten dazu die Zentrifuge und ein Aethylenbromid-Alkoholgemisch vom spez. Gewicht 1,95. Der grösste Teil der grossen reinen Krystalle wird schon durch blosses Schlemmen mit Wasser isoliert; man rührt das Pulver mit Wasser an und giesst die trübe Suspension rasch auf eine Saugnutsche; dieses Verfahren wird mit dem im Becherglas zurückgebliebenen Rückstand so oft wiederholt, bis die Aufschlemmung sich rasch klärt. Dem auf dem Filter gebliebenen feinen Schlamm lässt sich durch Zentrifugieren noch brauchbares Metall entziehen. So gereinigt besitzt das Produkt einen Gehalt von ca. 92 %. Legt man mehr Gewicht auf die Qualität als auf die Quantität, so kann der Gehalt durch Schlemmen bis auf 96 % getrieben werden.

Alle diese Bestimmungen wurden in einer Hempel'schen Quecksilberbürette mit Wassermantel und Korrektionsmanometer ausgeführt; da sie sofort das auf 0°, 760 mm und Trockenheit reduzierte Volumen angiebt, wurde sie auch später zu allen gasvolumetrischen Bestimmungen benützt. Dazu wird der doppelt durchbohrte Hahnkörper herausgenommen und die beiden offenen Enden der Bohrung durch Stopfen verschlossen, so dass Manometer, Bürette und Zersetzungsgefäss ständig untereinander verbunden sind. In das Zersetzungsgefäss, ein kleines Erlenmeyerkölbchen, wird das in einem Gläschen abgewogene Metall und die verd. Säure gebracht, doch so, dass die Reaktion noch nicht eintreten kann, die Verbindung mit der Bürette hergestellt und nach eingetretenem Temperaturausgleich der Stand der Bürette bei dem den Normalbedingungen entsprechenden Druck abgelesen. Durch Neigen des Kölbchens fliesst die Säure zum Metall, das in kurzer Zeit unter Wasserstoffentwicklung verschwindet. Nach der Ab-

kühlung ergiebt sich aus dem Stand der Bürette bei dem betreffenden Druck die Volumenzunahme und damit die dem Metall aequivalente Wasserstoffmenge auf Null Grad, 760 mm und Trockenheit reduziert.

Zu praktisch reinem Beryllium gelangt man durch Zusammenschmelzen des Krystallpulvers, wobei das Metall als Regulus mechanisch von den Verunreinigungen sich scheiden lässt. Dazu wird das Pulver in einer Stahlform zu Zylinderchen von 10 mm Durchmesser und ca. 5 mm Länge gepresst. Die Ausbeute an geschmolzenem Metall (ein Teil bleibt immer in den Verunreinigungen hängen) hängt wesentlich von der Stärke der Pressung ab. So erhielt ich in den ersten Versuchen auf 0,48 gr geschmolzenes Metall 0,28 gr nicht zu einem Regulus Schmelzbares (Verhältnis 1 : 0,58), bei stärkerer Pressung bis zu einem spez. Gewicht von 1,5 0,774 gr als Regulus und 0,34 gr Rückstand (Verhältnis 1 : 0,44) bei Verwendung von 92 % Pulver. Die verwendete Schraubenpresse besass ein Übersetzungsverhältnis 1 : 350; nimmt man am Hebel eine wirkende Kraft von 30 kg an, so wird ein Druck von rund 10,000 kg ausgeübt. Erhitzt man die Zylinder in einem Alundumschiffchen während 2 Minuten im Wolframrohr-Vakuumofen auf etwa 1450°, so sieht man alsbald silberhelle Tröpfchen hervorquellen und sich zu einem einzigen grossen Tropfen vereinigen. Magnesitschiffchen eignen sich ebenso gut; beide färben sich zwar dunkel (verdampftes Beryllium?), ein Auftreten von Aluminium oder Magnesium konnte bei der kurzen Einwirkungsdauer bei 1400—1500° nie beobachtet werden. Magnesiumoxydgefässe werden jedoch in der Gegend von 1900° deutlich angegriffen. Man erhält dabei ein silberweises, wohlkrystallisiertes Destillat das mit Magnesium identisch ist; 0,0315 gr entwickelten mit verd. Salzsäure 29,0 cm^3 Gas während 0,0315 gr Magnesium 29,1 cm^3 Wasserstoff aequivalent sind. Die qualitative Reaktion mit Dinatriumphosphat und Ammoniak bestätigte diesen Befund. *Matignon* reduzierte Mg O durch Al bei 1200° [1]). *P. Lebeau*[2]) konstatierte, dass entgegen der Meinung *Cl. Winklers* Be O durch Mg nicht reduziert wird. Wie sich Al_2O_3 und Be resp. Be O und Al verhalten, wäre demnach sehr interessant zu erfahren.

[1]) Comptes rend. 156. 1157 (1913).
[2]) „ „ 123. 818 (1896).

Die gasvolumetrische Analyse des geschmolzenen Metalls ergab jeweilen einen Gehalt von 99—100 %; es enthielt als Verunreinigungen in sehr geringer Menge Eisen (schon im Ausgangsmaterial, dem Berylliumkarbonat) und Kohlenstoff in Form von Carbid, denn beim Lösen in verd. HCl bleibt kein Rückstand, andererseits beweisen spätere Versuche seine Anwesenheit. Seine Menge kann aber nur gering sein (sie rührt von der Elektrolyse her), denn Beryllium als Metall liefert 2 Mal mehr Gas wie in Form von Carbid.

Das eben beschriebene Verfahren weist gegenüber dem von *F. Fichter* und *K. Jablczynski* benützten manche Vorteile auf. Infolge des kontinuierlichen Betriebes lassen sich viel grössere Mengen erhalten, wobei zudem noch geringere Salzmassen durch Auslaugen zu entfernen sind. Die eben Genannten erreichten in 2—3 Stunden eine Ausbeute von 1,2 gr Metall, die aus 50 gr Salzmasse herausgearbeitet werden mussten, wobei 2 Liter Waschwässer auftraten; auch wurden beim Zusammenschmelzen aus 0,8 gr nur 0,3—0,4 gr als Regulus erhalten.

Zur Konstruktion des Vakuumofens, der an anderer Stelle ausführlich beschrieben ist[1]), sei noch beigefügt, dass daran ein zweites Fenster senkrecht zum ersten angebracht wurde, um gleichzeitig den Inhalt der Wolframröhre wie auch diese selbst betrachten zu können. Wo nichts anderes bemerkt, sind die angegebenen Temperaturen durch Anvisieren der glühenden Röhre in der zu ihrer Axe senkrechten Richtung gewonnen, da eine genaue Temperaturermittlung durch Beobachten der glühenden Substanz selbst infolge ihrer Kleinheit nicht immer möglich war. Das Temperaturgefälle ist schon in der Richtung der Röhrenaxe nicht gross, umso weniger ist ein in dazu senkrechter Richtung vielleicht vorhandenes zu berücksichtigen. Dagegen bedingt die Absorption durch die beiden Glasscheiben und die dazwischen liegende Wasserschicht einen merklichen Fehler; er beträgt 40° bei 1500°. (Eine von einem Nernstbrenner beleuchtete Milchglasscheibe zeigte bei direkter Beobachtung eine Temperatur von 1494°, im Kessel 1455°). Unter der Annahme der Konstanz dieser Differenz bei allen in Betracht kommenden Temperaturen, sind alle abgelesenen Zahlen um 40° erhöht worden.

[1]) G. Oesterheld. Z. f. Elektrochemie B. 21, 54 (1915).

Verflüchtigung des Berylliums.

Im Anschluss an die Schmelzpunktsbestimmung (1280° ± 20°) von *Fichter* und *Jablczynski* habe ich versucht, den Siedepunkt zu ermitteln. Dabei stellte sich aber gleich eine grosse Schwierigkeit hindernd in den Weg. Das Metall darf nicht direkt in der Wolframröhre erhitzt werden, weil sich eine relativ leicht schmelzbare Legierung bildet; ein Graphitrohr ist wegen der Carbidbildung ausgeschlossen, so bleibt nach meinen Erfahrungen mit Magnesiumoxyd (Aluminiumoxyd schmilzt zu niedrig, bei 1900°) nur ein Rohr aus Berylliumoxyd übrig. Nachdem ein Versuch den genügend hohen Schmelzpunkt von 2450° ± 50° für das Oxyd ergeben hatte[1]) (das Objekt wurde direkt anvisiert und im Graphitrohr bei einem Wasserstoffdruck von 6 mm erhitzt; im Momente des Schmelzens tanzte der Tropfen, wohl wegen der vorher schon einsetzenden starken Verdampfung[2])) ging ich an die Herstellung eines Rohres.

Dazu wird möglichst fein pulverisiertes, ausgeglühtes Oxyd verwendet; mischt man es mit wenig Wasser und etwas Berylliumsulfat als Bindemittel, so erhält man eine plastische Masse die sich in einer eisernen Form gut zu Röhren von 9 mm lichter Weite und 7—10 cm Länge pressen liess. Auch das Trocknen des herausgestossenen Stückes bei 100° bietet keine Schwierigkeiten; die geringe Härte (wie Kreide) erlaubt dann sogar eine mechanische Bearbeitung mit der Feile. Dagegen hielt nur ein Stück dem Brennen im Heräusofen bei 1200° stand, die übrigen zerfielen in einzelne Teile. Auch lässt sich das SO_3 nur schwierig austreiben, weshalb diese Röhre das Metall bei hoher Temperatur vollständig oxydierte und dabei selbst porös wurde, letzteres wohl infolge der Flüchtigkeit des Berylliumoxyd schon weit unterhalb seines Schmelzpunktes. Wegen der sauren Reaktion einer $BeSO_4$-Lösung greift die Masse auch die Eisenform an und verunreinigt

[1]) Z. a. Ch. 82, 379. Schmelzpunkt 2525°.
Z. a. Ch. 80, 113 (Tiede und Birnbräuer) 2400° + 100°.

[2]) Lebeau, Comptes rend. 123, 818 (1896).

sich dadurch. Nach manchem vergeblichem Versuch gelang es endlich, mit einer Mischung aus Oxyd, 1 % Stärke und 15 % Wasser eine Masse zu erhalten, die zunächst durch Pressen dichter gemacht, durch nachheriges Auswalzen und Formen von Hand um einen Eisenkern, eine einseitig geschlossene Röhre gab; wenn diese auch während des Brennens rissig geworden war, so entsprach sie doch meinen Anforderungen völlig. Die mit geschmolzenem Metall beschickte Röhre habe ich in der Wolframröhre im Wasserstoffvakuum (6 mm) möglichst hoch erhitzt; das Metall wurde aber jedesmal, wohl infolge der Wirkung des sehr starken Wechselstromes (2000 Amp.) herausgeschleudert, bevor ein Sieden hätte beobachtet werden können. Die höchste, am Wolframrohr, abgelesene Temperatur war 1985°; in diesem Fall ist eine Temperaturdifferenz zwischen Metall und Heizröhre wegen der dazwischen liegenden BeO-Röhre eher denkbar.

Dagegen lässt sich das Metall schon bei 1500—1600° verflüchtigen. Bei 1540° und 5 mm Druck bildeten sich schon nach 3 Minuten am geschlossenen noch über die Schmelztemperatur erhitzten Ende des BeO-Rohres glänzende Tropfen, während am kälteren offenen Ende Krystalle sich ansetzten; in 30 Minuten konnte so ein Drittel oder fast die Hälfte verflüchtigt werden. Zur Analyse wurde einer der Tropfen verwendet. 0,0100 gr gaben 24,2 cm^3 Gas woraus ein Gehalt von 98 % sich berechnet; Eisen war darin immer noch nachzuweisen. Ebenso beobachtet man diese Flüchtigkeit des Metalls bei länger dauernden Schmelzversuchen. Es bildete sich dabei einmal ein aus kleinen Tröpfchen bestehender schwarzer Beschlag von Beryllium auf dem Alundumschiffchen; ein andermal über dem Berylliumstück an der Wolframröhre ein flacher Tropfen aus Beryllium-Wolframlegierung.

Berylliumnitrid aus Metall und Stickstoff.[1])

Die Behandlung des Metalls mit Stickstoff wurde in folgendem Apparat durchgeführt. Der einer Bombe entnommene Stickstoff mit 3 % Sauerstoffgehalt passierte eine Waschflasche mit Schwefelsäure, um ein Bild von der Geschwindigkeit des Gasstromes zu haben, daran anschliessend ein Rohr aus schwer schmelzbarem Glas mit Kupferdrahtstückchen gefüllt, in der Rinne eines Verbrennungsofens liegend; sauerstoffreier Stickstoff ist eine Hauptbedingung für das Gelingen der Nitridierung. Es folgte eine Nickelröhre von 80 cm Länge, 24 mm äusserem Durchmesser und 2 mm Wandstärke. Das Beryllium, in einem Nickelschiffchen abgewogen, wurde bis in die Mitte des Rohres geschoben. Platin legiert sich mit dem Metall und kann deshalb nicht verwendet werden; beim Nickel tritt das zwar auch ein, die Schiffchen werden nach längerem Gebrauch so brüchig, dass sie sich von Hand zerbröckeln lassen, sind aber ja leicht zu ersetzen. Zum Erhitzen stand mir ein Heräus'scher Widerstandsofen von 40 cm Länge zur Verfügung und zur Temperaturbestimmung ein Platin-Platinrhodium Thermoelement mit Millivoltmeter; seine Lötstelle lag zwischen Nickelrohr und Heizrohr in der Gegend des Schiffchens. Zur Abkühlung der mit durchbohrten Stopfen versehenen Rohrenden dienten in Wasser tauchende Baumwollstreifen; der überschüssige Stickstoff entwich durch einen Quecksilberverschluss, der gleichzeitig auch für einen gewissen Überdruck in der Röhre sorgte.

Wie schon *Spengel* in seiner Dissertation erwähnt, muss das Metall möglichst fein pulverisiert werden, was in meinem Fall nicht so gut zu erreichen ist wie bei Verwendung von krystallisiertem Metallpulver. Die geschmolzenen Stücke wurden in einem

[1]) A. C. Vournasos Methode der Nitriddarstellung (Z. a. Ch. 77, 195) aus Metall und Kalium- oder Quecksilbercyanid fällt hier ausser Betracht, da sie mit KOH und C verunreinigte Produkte von nur 13,5 % N giebt. Auffallend ist die Zersetzung des so dargestellten Nitrids schon durch kaltes Wasser.

Diamantmörser zerschlagen und zerdrückt, dann in einer Achatreibschale pulverisiert.

Ist der Apparat fertig zusammengebaut, so wird ein langsamer Stickstoffstrom (2—3 Liter pro Stunde) über das auf 500° erhitzte Kupfer und durch die Nickelröhre während 2—3 Stunden geleitet. Nach Verdrängung der Luft (Prüfung mit der Phosphorpipette auf Nebelbildung) schaltet man den Heizstrom ein, der die Nickelröhre nach ½ bis 1 Stunde auf die gewünschte Temperatur bringt. Eine spontan eintretende Reaktion, wie zwischen Aluminiumbronze und Stickstoff, habe ich nie beobachtet. Auch wurden Versuche, eine untere Temperaturgrenze für das Gelingen der Reaktion festzustellen, nicht unternommen; ich konnte konstatieren, dass diese schon bei 900° eintritt. Die höchste angewandte Temperatur war 1300°, doch bietet sie keinen Vorteil gegenüber der gewöhnlich eingehaltenen von 1100°. Unter solchen Umständen trat folgende Gewichtszunahme ein:

Schiffchen:		6,7393 gr	
„	+ Be	7,0285 gr	
	angewandt		0,2892 gr
nach 2 stündigem Erhitzen		7,1732 gr	
	Zunahme		0,1447 gr

also erst etwa die Hälfte der theoretisch möglichen; es liessen sich aber auch die einzelnen mit einer grauen Nitridschicht überzogenen Metallkörner noch gut erkennen; der Überzug verhindert den Zutritt des Gases und daher die unvollständige Reaktion. Durch erneutes Pulverisieren wird das Metall blossgelegt und kann wieder N aufnehmen; abermaliges 2stündiges Erhitzen bewirkte folgende Gewichtszunahme

7,2161 d. h. 0,0429 gr Zunahme.

Es blieb nichts anderes übrig, als dieses Verfahren noch oft zu wiederholen. Da der Heräusofen zu seiner Abkühlung jedesmal 3 Stunden erforderte, so wurde die ganze Operation abgekürzt dadurch, dass nach der Erhitzungsperiode bei verstärktem Gasstrom (um ein Eindringen von Luft zu vermeiden) der Quecksilberverschluss entfernt und mit einem Draht das Schiffchen in den kalten Röhrenteil am andern Ende befördert wurde, von wo es dann nach einigen Minuten nach Aussen gelangte. Nach 6—7 maliger

Behandlung wurde der Versuch jeweilen abgebrochen, da die Gewichtszunahme zuletzt nur noch 5—10 mgr betrug. Ich erhielt so 0,5072 gr nitridiertes Produkt
aus 0,2892 gr Metall

Gesamt-Zunahme 0,2180 gr statt der möglichen von 0,297. Zur Analyse wird das Nitrid mit 30 ccm 20 % Schwefelsäure gekocht; die Zersetzung in Beryllium- und Ammoniumsulfat ist in längstens einer Stunde beendet; dabei bleibt etwas grauer Schlamm ungelöst, der anfänglich für Nitrid gehalten, später sich als Oxyd und Kohle zu erkennen gab. Aus dem Kjeldahlkolben wird die Flüssigkeit in einen Halbliterkolben gespült, mit Wasser auf 300 ccm verdünnt, etwas Zinkstaub zugesetzt, und überschüssige konzentrierte Natronlauge vorsichtig vom Rand her zufliessen gelassen. Die schwere Lauge sinkt zu Boden ohne sich mit der Säure zu mischen; Entweichen von NH_3 ist ausgeschlossen, da der grösste Teil der Säure ja nicht neutralisiert ist. Man verbindet mit Destillieraufsatz und absteigendem Kühler mit Vorlage die eine gemessene Menge Salzsäure enthält. Schüttelt man jetzt um, so kann das Ammoniak in der bekannten Weise durch Destillieren ausgetrieben und bestimmt werden.

0,0657 gr verbrauchten 3,07 cm^3 0,5 n H Cl = 0,0215 gr N oder 32,8 % statt der theoretisch möglichen Menge von 50,7 %; das Resultat blieb also weit hinter den Erwartungen zurück.

Aus der Analyse folgt, dass während des Erhitzens 0,166 gr N aufgenommen wurden, während das Metall um 0,218 gr zugenommen hatte. Die Differenz, 52 mgr, kann nur durch absorbirten Sauerstoff erklärt werden; es berechnet sich so folgende Zusammensetzung

0,326 $Be_3 N_2$
0,081 Be O
der Rest 0,100 muss unangegriffenes Metall sein.
0,507

Wesentlich bessere Resultate habe ich auf diesem Wege nicht erreicht; alle Produkte verrieten den Metallgehalt durch Gasentwicklung beim Übergiessen mit der Säure.

Zum gefundenen Oxydgehalte sei folgendes bemerkt. Abgesehen von der Schwierigkeit der Herstellung vollkommen reinen

Stickstoffs, wovon der Streit um den aktiven Stickstoff ein Bild giebt, war zu Beginn des Versuches das Gas praktisch sauerstofffrei; durch das notwendig gewordene mehrmalige Öffnen der Nickelröhre drang aber Luft ein, die trotz des verstärkten Gasstromes in der kurzen Zwischenzeit, während welcher das Nitrid gewogen und pulverisiert wurde, nicht wieder vertrieben wurde. Da nur wenig Metall angewendet wurde, machten sich diese Spuren umsoeher bemerkbar; in der eingetretenen oberflächlichen Oxydation muss auch der Grund liegen, warum ein bedeutender Teil des Metalls unverändert erhalten blieb. Ein besseres Eindringen des Stickstoffs in die zusammenbackende Masse habe ich durch abwechselndes Evakuieren der Nickelröhre und Zuströmenlassen des Gases versucht, aber ohne Erfolg; bei nicht vollkommener Gasdichtheit des Apparates bildet das nur eine neue Quelle des Sauerstoffzutritts.

Berylliumnitrid aus Beryllium und Ammoniak.

Während erwartet wurde, Ammoniak werde sich weniger gut eignen zur Darstellung des Nitrids, da der aus ihm beim Erhitzen durch Zerfall entstehende Stickstoff durch das 3fache Volumen Wasserstoff verdünnt ist, trat das Gegenteil ein. Der Grund hiefür ist kaum in einer primären Einwirkung von nicht dissoziiertem NH_3 auf das Metall und nachheriger Abspaltung von Wasserstoff oder einer anderen Zwischenphase zu suchen; ist doch bei 1000° der Zerfall in die Elemente so stark, dass der Partialdruck des Ammoniaks nur noch Bruchteile von Prozenten des Gesamtdruckes beträgt. Vielmehr liegt die Ursache darin, dass das einer Bombe entnommene Gas, weil verflüssigt, von vornherein sauerstoff-frei ist und allenfalls vorhandene Spuren beim Überleiten über das erhitzte Kupfer vom Wasserstoff zu Wasser gebunden werden. Die Apparatur erfuhr deshalb folgende Abänderung: Vor der mit Kupfer beschickten Röhre eine Waschflasche mit konz. Kalilauge und vor der Nickelröhre ein Trockenturm, in der unteren Hälfte mit gebrannten Kalk, darüber zerkleinertes Kaliumhydroxyd enthaltend. Die Nitridierung musste ebenfalls in mehreren Operationen, wie mit Stickstoff, durchgeführt werden; dass Oxydation in viel geringerem Grade stattfand, mag auch daher rühren, dass die eingedrungene Luft schneller entfernt wird, denn die Zerfallsprodukte des Ammoniaks nehmen das doppelte Volumen ein, so dass bei gleichen, pro Sekunde den Bomben entnommenen Gasmengen von Stickstoff und Ammoniak, im letzteren Fall die Geschwindigkeit des Gasstroms in der Nickelröhre die doppelte ist.

Beispiel einer Nitridierung:

Schiffchen : 2,6797
\+ Be : 2,9303

angewandt 0,2506 gr Be; nach 2stündigem Erhitzen bei 750° 2,9360 Reaktion also schon eingetreten, unter Graufärbung des Metalls.

Es wurde nun je 1½ Stunden auf 1000° erhitzt, herausgenommen, gewogen, pulverisiert und wieder erhitzt, wobei das Gewicht in folgender Weise zunahm:

3,0016
3,0195
3,0350
3.0710
3,1120
3,1535
3,1630
3,1684

Gesamt-Zunahme 0,2381 gr macht 48,7 % des erhaltenen Produktes (0,4887 gr) aus. Bei der Analyse verbrauchte das aus 0,1500 gr entwickelte NH_3 10,18 ccm 0,5 n HCl, was einen Gehalt von 47,5 % N oder 93,8 % Be_3N_2 ergibt. Die Differenz zwischen Gewichtszunahme und gefundenem N-gehalt (1,2 %) ist als Sauerstoff zu deuten; ihr entsprechen 1,9 % Oxyd. Der wirkliche Gehalt an letzterem ist aber grösser, da infolge des Pulverisierens Verluste eintreten, so dass die mit der Wage konstatierte Gewichtszunahme zu klein und damit die Differenz gegenüber dem Stickstoffgehalt grösser ist.

Das ist das beste Resultat; in einem anderen Versuch wurden aus 2,0745 gr Metall 3,9815 gr Nitrid nach 6 mal wiederholtem Pulverisieren und Nitridieren erhalten bei 1000° — 1030°. Die je 3 Stunden dauernde Behandlung führte zu einem Gehalt von 46,1 % N oder 90,9 % Be_3N_2 (0,1579 gr verbrauchten 10,4 cm^3 0,5 n HCl).

Folgende Analyse dieses Produktes zeigt, dass der Stickstoff darin als Be_3N_2 gebunden ist; sie beweist damit, dass das Nitrid bei 1000° nicht mit Wasserstoff reagiert, der ja bei seiner Bildung zur Genüge vorhanden war; aus ihr geht endlich die Haltbarkeit des Nitrids hervor, denn sie wurde 7 Monate später ausgeführt, während welcher Zeit die Substanz in einem mit Kork verschlossenen Reagensglas aufbewahrt wurde.

Zur gravimetrischen Be-bestimmung wurde das Nitrid im Platintigel mit konz. Salzsäure und etwas Wasser während einigen Stunden gekocht, in der Porzellanschale auf dem Wasserbad die HCl durch HNO_3 zerstört; von dem Unlöslichen (Oxyd und etwas

Kohle) wurde nicht abfiltriert, sondern erst mit dem auf Zusatz von NH_3 ausfallenden $Be(OH)_2$; durch Glühen vor dem Gebläse erhält man BeO. Der Gehalt an Stickstoff war nicht wesentlich zurückgegangen; er entsprach 90,3 % Nitrid. Der Kohlenstoffgehalt wurde durch Kochen mit mässig verdünnter Schwefelsäure und Filtrieren durch einen gewogenen Goochtiegel ermittelt; erwärmt man aber zu wenig lang, so bleibt auch Oxyd ungelöst.

Die Gasentwicklung mit Säuren war sehr gering; es berechnet sich aus ihr ein Metallgehalt von weniger als 0,1 %, der zu vernachlässigen ist. Die mit Schwefelsäure aufgeschlossenen Nitridproben sind zur Be-bestimmung nicht zu verwenden, da sie viel zu hohe Werte liefern.

0,1115 gr Nitrid gaben 0,1483 gr Oxyd oder 133,0 % BeO
Von den 90,3 % Be_3N_2 stammen 123,1 % BeO
9,9 % sind

als solches im Nitrid vorhanden; der gefundene Kohlenstoffgehalt ist viel zu hoch, aus dem schon angeführten Grunde. Die Zusammensetzung ist mithin folgende:

90,3 % Be_3N_2
9,9 % BeO
0,5 % C (plus ungelöst gebliebenes Oxyd)
100,7

Der Überschuss rührt von zum Teil doppelt in Rechnung gebrachtem Oxyd her. Ein so hoher Kohlenstoffgehalt hätte sich schon bei der Analyse des geschmolzenen Metalls zu erkennen geben müssen; denn der als Carbid darin enthaltene Kohlenstoff drückt den gasvolumetrisch bestimmten Gehalt herunter, indem Beryllium-Carbid nur ein Drittel der Gasmenge, die die gleiche Menge Metall entwickelt, gibt.

Vergleicht man zum Schluss mein Resultat mit dem Spengels, so ist auffallend, dass mit reinem geschmolzenem Metall und Stickstoff ein schlechteres Produkt erhalten wurde als mit 92 % krystallisiertem Beryllium, mit Ammoniak allerdings war ein bedeutend höherer Gehalt zu erreichen. Die Ironie dieser Tatsache erklärt sich durch den äusseren Umstand, dass das Metall sich infolge seiner Härte (sie liegt zwischen 6 und 7) nur mangelhaft pulvern lässt und da die Reaktion sich immer nur auf die Oberfläche beschränkt, muss ja die Stickstoffaufnahme vom Grad der Zerteilung abhängen.

Eigenschaften des Nitrids.

Das so dargestellte Nitrid bildet ein graues, geruchloses, dem blossen Auge amorph erscheinendes Pulver; bei starker Vergrösserung unter dem Mikroskop erscheint krystallinische Struktur wahrscheinlich.

a) Verhalten gegen chemische Agentien.

Von heissen, mässig verdünnten Säuren und Alkalien (K OH und Na OH) wird das Nitrid rasch angegriffen, wobei etwas dunkel gefärbter Schlamm, der auch die graue Farbe des zweifellos weissen Nitrids veranlasst, zurückbleibt; der Stickstoff wird in Form von Ammoniak abgespalten nach

$$Be_3 N_2 + 8\,HX = 3\,Be\,X_2 + 2\,NH_4\,X \quad \text{resp.}$$

$$Be_3 N_2 + 6\,NaOH = 3\,Be\,(ONa)_2 + 2\,NH_3$$

Sogar geschmolzenes Nitrid löste sich nach $1\frac{1}{2}$ Stunden in kochender 15 % Schwefelsäure. Dadurch unterscheidet es sich von dem sonst ähnlichen Aluminiumnitrid, das bedeutend langsamer zersetzt wird.

Durch Kochen mit Wasser während 18 Stunden konnte nur etwa $\frac{1}{4}$ des vorhandenen Stickstoffs als Ammoniak abgespalten werden.

b) Verhalten beim Erhitzen.

Aluminiumnitrid zeigt bei hoher Temperatur Zerfall in die Elemente[1]). Auf diese Eigenschaft hin habe ich Berylliumnitrid untersucht; man presst es dazu in die Form kleiner Zylinderchen, die auf einem Wolframröhrenbruchstück als Unterlage in dem schon mehrfach benützten Vakuumofen erhitzt werden. In einer Versuchsreihe bestand die Atmosphäre aus Stickstoff von gewöhnlichem Druck, um die Dissociation zurückzudrängen, die in einer zweiten Versuchsreihe, im Wasserstoffvakuum, möglichst begünstigt war. Selbstverständlich wurden die Gase durch Leiten über

[1]) F. Fichter und G. Oesterheld, Z. f. Elektrochemie 21, 50 (1915).

glühendes Kupfer vom Sauerstoff befreit und bei Anwendung von Stickstoff noch einige Prozente Wasserstoff in den Kessel gedrückt, die mit der Substanz beschickte Wolframröhre während einiger Zeit im Glühen erhalten, um alle Sauerstoffspuren zu verbrennen und schliesslich in erkaltetem Zustand noch einige Minuten stehen gelassen, damit das im Ofen befindliche P_2O_5 den Wasserdampf absorbiere. Jetzt erst erfolgte das Erhitzen auf die gewünschte Temperatur. Es seien zuerst die Versuche mit Stickstoff als Ofenatmosphäre beschrieben.

Bei 1850° bildet sich um das Nitridstückchen eine Hülle aus einem lockeren Gewebe von Berylliumoxydkryställchen, die bei weiterem Erhitzen verschwindet und sich an kälteren Rohrteilen ansetzt. Das zurückgebliebene Nitrid ist von heller Farbe, sieht gesintert aus und lässt schon bei schwacher Vergrösserung deutlich krystalline Struktur erkennen. Es ist bei so hohen Temperaturen ungemein empfindlich gegen Spuren Sauerstoff; deshalb nahm sein Gehalt nicht zu, trotzdem etwas Oxyd wegsublimierte. Bei zunehmender Temperatursteigerung kann nur ein starkes Schwinden neben der Verflüchtigung von BeO wahrgenommen werden. Im Verlauf einer Viertelstunde, wobei schliesslich 2150° erreicht wurden, liess sich $^3/_4$ des Nitrids verflüchtigen. Der 52,5 mgr schwere Rückstand enthielt immer noch 46,2 mgr Be_3N_2; sein grauer metallischer Glanz rührte von Wolfram her. Erhitzt man aber rasch (weil sonst nur noch wenig zurückbleibt) auf 2200°, so beobachtet man ein Tanzen des Nitrids wie beim Leidenfrost'schen Phänomen und alsbald ist das Stückchen in der Wolframunterlage verschwunden; unterbricht man nun sofort den Heizstrom, so erhält man das Nitrid in geschmolzenem Zustand. Es bildet eine 1—2 mm dicke glasige Schicht über der Wolframunterlage, in die ein Teil hineingesickert ist; sie wurde abgehoben, zeigte krystallinische Bruchfläche und ritzte Glas; ihr Gewicht betrug 19,9 mgr. Beim Lösen in 15% Schwefelsäure blieb nur ein ganz geringer, spez. schwerer Rückstand (Wolfram), der den niederen Gehalt verursachte; denn bei der Titration wurden 6,0 cm³ HCl, die 16,9 mgr Be_3N_2 entsprachen verbraucht, wonach ein 85% Nitrid vorlag. Das lebhafte Bewegen vor dem Schmelzen ist auf Gasentwicklung infolge Dissociation in Metall und Stickstoff

zurückzuführen. Dass die Sublimate (einige Milligramme) immer nur aus dem in heisser starker Schwefelsäure sich nur langsam lösenden Berylliumoxyd bestanden, spricht ebenfalls dafür. Sicher wurde der Zufall in folgendem Versuch nachgewiesen. Ich erhitzte das Nitrid rasch auf 2240° und unterbrach dann sofort den Heizstrom. An Stelle des Nitrids findet sich dann in der Wolframunterlage eine Aushöhlung mit Schmelzperlen von der Grösse des verschwundenen Nitrids; das zerkleinerte Wolfram zeigte in einem Fall 5,8 ccm, ein zweites Mal 2,8 cm^3 Gasentwicklung beim Kochen mit verd. Schwefelsäure, in der sich nachher Beryllium durch die in Ammonkarbonat lösliche Fällung mit Ammoniak zu erkennen gab. An Stickstoff waren im ersten Fall nur noch 2 mgr vorhanden. All das lässt sich nur durch die Annahme erklären, dass infolge Dissociation Berylliummetall entstanden ist; es ist aber ganz ausgeschlossen, das Metall selbst zu fassen, weil der grösste Teil verdampft und nur ein kleiner Teil als Wolframlegierung zurückbleibt. Bei diesen Versuchen empfiehlt es sich darum, auf die grössere Unterlage noch ein kleines Stückchen zu legen und erst auf diesem das Nitrid zu erhitzen, um das Metall in möglichst wenig Wolfram anzureichern. Wegen des raschen Verlaufs der Versuche sind 2 Beobachter notwendig; der Eine, um die Temperatur des glühenden Wolframrohrs abzulesen, der Andere um den Vorgang selber zu verfolgen. Ich schätze den dabei möglichen Ablesungsfehler auf $\pm$ 20°, immer unter der Voraussetzung, dass die Korrektur infolge der Absorption durch das Fenster $+$ 40° beträgt.

Die Versuche in Wasserstoff von 5—8 mm Druck förderten nichts Neues zu Tage. In einem Fall erhielt ich ein Sublimat (20 mgr aus 0,1 gr Nitrid) mit aber nur 1,5 % N; das Tanzen trat in einem Versuch schon bei 2170° ein und das Nitrid wurde kurz darauf nach vorn geschleudert. Der Nachweis von metallischem Beryllium ist unter diesen Bedingungen wegen der begünstigten Verflüchtigung noch schwieriger.

Berylliumcarbid und Stickstoff.

Beim Auflösen des Nitrids in Säuren hinterbleibt regelmässig ein dunkler Rückstand von Oxyd und Kohle; letzter kann im Metall nur als Carbid enthalten gewesen sein, da bei den Gehaltsbestimmungen immer klare Lösung eintrat. Diese Beobachtung legt die Durchführbarkeit folgender Reaktion nahe

$$3\,Be_2\,C + 2\,N_2 = 2\,Be_3\,N_2 + 3\,C,$$

was der Versuch bestätigte.

a) Darstellung des Carbids.

Berylliumcarbid hat *P. Lebeau*[1]) schon dargestellt durch Erhitzen eines Berylliumoxyd-Kohlegemisches im Moissanofen. Die hohe Temperatur des Lichtbogens ist dazu nicht erforderlich, die Reduktion zu Carbid tritt schon bei 1900° ein; die im folgenden beschriebene Methode führt zu einem hochprozentigen Präparat.

Geglühtes Berylliumoxyd wird mit dem halben Gewicht Zuckerkohle (dieses von *Lebeau* angegebene Verhältnis mit mehr als der Reaktionsgleichung $2\,BeO + 3\,C = Be_2\,C + 2\,CO$ entsprechender Oxydmenge hat sich bewährt) und 5% Stärke gut durchgemischt, mit 15% Wasser angerieben und zu Zylindern von 15 mm Durchmesser bei 1 cm Länge gepresst. Die nach dem Trocknen ausgeglühten Stücke erhitzte ich in einem in den Vakuumofen eingesetzten Graphitrohr von 16 mm innerem Durchmesser und 2—2,5 mm Wandstärke. Bei 1700° ist keine Reaktion wahrnehmbar, dagegen gelingt die Darstellung gut durch viertelstündiges Erhitzen auf 1930°. Um die auftretende Verflüchtigung des Oxyds zurückzudrängen, habe ich in Wasserstoff von 1400 bis 1500 mm Druck gearbeitet; aber auch so ist die Graphitröhre nach dem Versuch beidseitig durch ein krystallisiertes Berylliumoxydsublimat verschlossen. Das erhitzte Gemisch besitzt die ursprüngliche Gestalt, nur stark geschwunden, und besteht aus einer braunen Rinde von deutlichen Krystallen, einen unbrauch-

[1]) Annales de chimie et de physique [7] 16. 476 (1899).

baren grau bis schwarzen Kern umschliessend, von dem mechanisch getrennt wird. Die glänzenden regulären Oktaëder ritzen das Glas leicht und bestehen aus 85 -92 % Be_2C. Reinere Präparate gewann ich durch Behandeln mit heisser verdünnter Salzsäure, wozu die wenig wertvollen Abfälle mit 60—70 % Carbid noch sehr geeignet sind; die heisse Säure zersetzt allerdings einen Teil des Carbids, die Verunreinigungen werden aber dabei losgelöst und durch Schlemmen entfernt, während das schwere ziegelrote Krystallpulver leicht zu Boden sinkt.

Zur Analyse lässt sich das Carbid nicht mit Kupferoxyd gemischt im Sauerstoffstrom verbrennen; vielmehr erfolgt sie auf Grund der Zersetzung mit Säuren oder Alkalien in der Hitze; bei gewöhnlicher Temperatur steigen nur ganz spärliche Gasbläschen auf. Das entwickelte Gas ist reines Methan. 0,0329 gr wurden in einem Kölbchen mit verschlossenem seitlichem Ansatz durch halbstündiges Kochen mit 30 % Kalilauge zersetzt. Die in einer gewöhnlichen Hempel'schen Bürette mit Wasserfüllung gemessene Gasentwicklung betrug 24,2 ccm bei 18° und 747 mm Druck, was einem 90 %igen Carbid entspricht nach der Gleichung $Be_2C + 4KOH = 2Be(OK)_2 + CH_4$. Nach beendeter Reaktion wurde durch den seitlichen Ansatz Wasser angesogen und so das Gas aus Kölbchen samt Schlauchleitung in die Bürette hinübergetrieben, wo ein Gesamtvolumen von 55,8 cm^3 ermittelt wurde; rauchende Schwefelsäure absorbierte davon nichts (Abwesenheit von ungesättigten Kohlenwasserstoffen). Zur Verbrennung mischte ich 20,4 ccm der vorliegenden 55,8 ccm Methan-Luftmischung mit weiterer Luft auf 96,7 cm^3, welche nach der Explosion auf 80,4 cm^3 zurückgingen; nach der Absorption mit Kalilauge blieben noch 72,1 cm^3 übrig; die Kontraktion von 16,3 ccm deckt sich ziemlich gut mit dem für Methan geforderten doppelten CO_2-Volumen (2 Mal 8,3 cm^3). Die zur Gasanalyse verwendeten 20,4 cm^3 Methan-Luftgemisch enthielten demnach 8,3 cm^3 Methan; andererseits sind in 20,4 cm^3 $20{,}4 \cdot \frac{24{,}2}{55{,}8} = 8{,}8$ cm^3 von der Zersetzung des Carbids herrührendes Gas enthalten, welches also Methan ist. Der Vollständigkeit halber sei noch eine Gesamtanalyse wiedergegeben. 49,6 mgr Carbid wurden 8 Stunden lang in einem Kölbchen mit

als Rückflusskühler wirkendem aufgesetztem Glasrohr mit 20 % Schwefelsäure gekocht, (bis alle Carbidkryställchen verschwunden waren) und die entwickelte Gasmenge mit der Hempel'schen Quecksilberbürette bestimmt; die abgespaltenen 34,6 cm^3 Methan ergeben einen Gehalt von 94,7 % Be_2C; das Unlösliche auf einem Goochtiegel gesammelt und gewogen machte 6 % aus; es ist das der Gehalt an freiem Kohlenstoff. Bei der Berylliumbestimmung in 0,1081 gr mit Salzsäure im offenen Gefäss zersetztem Carbid wurden 0,1716 gr oder 158,7 % BeO erhalten;

davon stammen	157,4 %	„ von den 94,7 % Be_2C;
die Differenz	1,3 %	stellt den Oxydgehalt des Carbids

dar, sodass die Zusammensetzung 94,7 % Be_2C
6,0 % C
1,3 % BeO
102,0 % ist.

Der Ueberschuss mag zum Teil dadurch bedingt sein, dass das Ungelöste nicht bloss Kohle war, eher aber daher, dass in Wirklichkeit das Carbid oxydfrei ist (es enthält ja noch überschüssigen Kohlenstoff) und die als BeO in Rechnung gebrachte Differenz auf die zu niedrige Carbidbestimmung zurückzuführen ist. Ein um blos 0,7 % höherer Wert, welche Fehlergrenze durch Gasverluste während des langdauernden Kochens sehr wohl möglich ist, genügt, um die Differenz gleich Null zu machen.

Freies Beryllium habe ich nie im Carbid gefunden; mit kalter 2 n Salzsäure trat erst nach einigen Minuten ganz geringe Gasentwicklung auf.

Nach den Angaben *Lebeau's* erhält man das Carbid geschmolzen, was bei mir nie der Fall war. Ich habe deshalb in einigen Versuchen bis 2170° erhitzt, dabei aber nur fast schwarze Produkte mit geringem Gehalt erhalten, offenbar weil das Carbid wieder teilweise zerfallen war. Unfreiwillig konnte das konstatiert werden, wenn nach etwa drei Versuchen die Graphitröhren durchbrannten und die eintretende starke lokale Überhitzung nicht durch Ausschalten des Stromes unterdrückt wurde; es fanden sich dann schöne schwarze Oktaëden von 2—3 mm Kantenlänge, die aber Glas nicht mehr ritzten, sondern reiner Graphit waren.

Unerklärlich sind mir die Angaben von *E. Tiede* und *E. Birnbräuer*[1]), die erst bei 2400° eine Reaktion zwischen Oxyd und Kohle bemerkt haben und dann an den Wänden ihres Ofens einen Beschlag erhielten, der mit verd. Salzsäure ein brennbares Gas entwickelte; sie schliessen daraus auf die Flüchtigkeit des Carbids.

b) Reaktion mit Stickstoff.

Das von Metall und Oxyd freie Carbid wurde in dem schon beschriebenen Apparat der Einwirkung von Stickstoff und Ammoniak unterworfen bei 1000—1200°. Dabei treten dieselben Schwierigkeiten wie beim Nitrid auf. Die Reaktion beschränkt sich auf die Oberfläche, es ist deshalb, wie erst später erkannt, feine Zerteilung notwendig.

Da es nur von Interesse ist zu wissen, ob die angenommene Reaktion möglich ist, so wurde auf eine quantitative Überführung in Nitrid verzichtet und deshalb das Carbid nur ein- bis höchstens zweimal in der Röhre dem Gasstrom ausgesetzt.

Eine Änderung ist schon rein äusserlich eingetreten; das ursprünglich rostbraune Krystallpulver wird schwarz und zusammenbackend, lässt aber immer noch glitzernde Flächen erkennen und hat eine Gewichtszunahme von 5 %—40 % erfahren, je nach dem Grad der Zerteilung; die theoretisch mögliche Zunahme beträgt 62 %, bei richtigem Verlauf soll sie sich nachher als Stickstoff nachweisen lassen. Das gelang nun bei Verwendung von Stickstoff nie ganz, die allzu lange Dauer der Versuche war vielleicht eher schädlich, indem schon gebildetes Nitrid durch Sauerstoffspuren zerstört wird.

0,5000 gr grob krystallisiertes Carbid wurden während 7 Stunden im Stickstoffstrom bei 1250° erhitzt, dann im Ofen abkühlen gelassen; das Gewicht war so auf 0,5244 gr gestiegen.

0,1792 gr enthaltend $0{,}1792 \cdot \frac{24{,}4}{0{,}5244} = 8{,}2$ mgr Gewichtsvermehrung, gaben bei der Stickstoffbestimmung 5,32 mgr N. Bei diesem Versuch war das Gas vor dem Eintritt in die Röhre über erhitztes Natrium geleitet worden; vielleicht war aber auch die schon viel benutzte stark oxydierte Nickelröhre bei der hohen Temperatur nicht mehr gasdicht.

[1]) Z. a. Ch. 87, 162.

Trotzdem verläuft die Reaktion nur im angenommenen Sinne, wie die Versuche mit Ammoniak beweisen.

0,1038 gr fein krystallisiertes und gepulvertes Carbid erfuhren durch 2stündiges Erhitzen bei 950°—1000° eine Gewichtsvermehrung auf 1,435 gr = 38%; in 0,1297 des erhaltenen Produktes zeigte die titrimetrische Ammoniakbestimmung 37,8 mgr N, während die entsprechende Gewichtsvermehrung 35,9 mgr ist. Der geringe Überschuss findet seine Erklärung im geringen Nitridgehalt des Carbids; denn bei den ersten Versuchen zu dessen Darstellung wurde der Kessel auf 4—5 mm evacuiert und dann mit Wasserstoff gefüllt, der Rest atmosphärischer Luft also nicht durch Ausspühlen entfernt.

Der Beweis, dass bei der Reaktion der Kohlenstoff durch die aequivalente Menge Stickstoff verdrängt wird, liegt in folgenden Zahlen:

0,8077 gr grob krystallisiertes Carbid wogen nach 3stündiger Behandlung bei 950°—1000° 0,9000 gr. Von der Darstellung her enthielt das Carbid 10,0% Kohle und 1,0% N; beide sind zu subtrahieren vom Kohle- resp. N-gehalt des nitridierten Carbids um die infolge der Reaktion gebildeten Mengen zu kennen.

Analyse: 96,5 mgr wurden so lange mit 20% Schwefelsäure gekocht, bis keine Kryställchen mehr zu erkennen waren, die Kohle auf einem Goochtiegel gesammelt und gewogen. Der hier vielleicht mögliche Fehler, dass das Unlösliche unzersetztes Carbid oder Oxyd enthalten könnte, ist ohne Einfluss, da ja das gesuchte Resultat die Differenz zweier genau gleich ausgeführter Bestimmungen ist. Erhalten: 14,7 mgr Kohle = 15,2%
und im Filtrat 10,7 mgr N = 11,1%

Die verwendeten 96,5 mgr Substanz sind aus

$96{,}5 \cdot \frac{0{,}8077}{0{,}9000} = 86{,}6$ mgr Carbid entstanden durch eine

Gewichtsvermehrung von	9,9	mgr
Infolge Reaktion eingetretener Stickstoff . . . (10,7 — 1% von 86,6)	9,8⁴	mgr
Infolge Reaktion ausgetretener Kohlenstoff . . (14,7 — 10% von 86,6)	6,1	mgr

9,8 mgr N sind 6,3 mgr C aequivalent.

Das Produkt wurde noch einmal in gleicher Weise mit Ammoniak resp. seinen Zerfallsprodukten behandelt.

0,8028 gr. erhöhten dabei ihr Gewicht auf 0,8845 gr.

Analyse: 70,8 mgr gaben 13,5 mgr Kohle und 13,5⁶ mgr N, und sind aus $70{,}8 \cdot \frac{0{,}8028}{0{,}8845} = 64{,}3$ mgr schon einmal nitridiertem Carbid entstanden.

Gewichtsvermehrung	6,5 mgr
eingetretener Stickstoff (13,5⁶—11,1% v. 64,3) .	6,4 mgr
ausgetretener Kohlenstoff (13,5—15,2% v. 64,3)	3,7 mgr

6,4 mgr N verlangen 4,1 mgr C.

Daraus geht hervor, dass die Reaktion der Hauptsache nach im angenommenen Sinne verläuft; dass tatsächlich keine Cyanid- oder Cyanamidbildung eintritt, lässt sich durch qualitative Untersuchung nachweissen. Der wässerige Auszug des nitridierten Produktes reagiert neutral, giebt mit $AgNO_3$ keine Fällung und enthält überhaupt sozusagen nichts gelöst; ein Präparat mit Kalkstickstoff (mit N behandeltes CaC_2) zeigte dagegen mit Silbernitrat neben braunem Acetylensilber reichliche Fällung von gelbem Silbercyanamid. Ebenso spricht folgende Gesamtanalyse gegen die Annahme von gleichzeitig N und C haltigen Berylliumverbindungen: 0,1149 gr gingen nach dem Zersetzen mit konz. Salzsäure, Abfiltrieren von der Kohle, und Fällen mit Ammoniak aus salpetersaurer Lösung in 0,1434 gr = 124,8 % BeO über. Die der Stickstoffbestimmung entsprechenden 37,5 % Be_3N_2 tragen dazu mit 51,1 % BeO, die noch vorhandenen 41,4 % Be_2C mit $\frac{69{,}0\ \%\ BeO}{120{,}1\ \%}$ bei

Die Differenz 124,8 — 120,1 = 4,7 % wurde als BeO gehalt, entstanden während des Nitridierens, in Rechnung gebracht. (Siehe dazu die Bemerkung bei der Gesamtanalyse des Carbids.)

Der Gehalt an Kohle endlich war 17,8 %.

Zusammensetzung:

41,4 %	Be_2C
37,5 %	Be_3N_2
17,8 %	C
4,7 %	BeO
101,4 %	

Der Überschuss hat seinen Grund zum kleinen Teil auch darin, dass das Oxyd nur auf dem Bunsenbrenner geglüht wurde.

Berylliumnitrid aus Berylliumoxyd, Kohle und Stickstoff.

Für die Möglichkeit der Nitriddarstellung aus Oxyd, Kohle und Stickstoff sind in der Literatur verschiedene Anhaltspunkte zu finden. So wurde beim Versuch, das Berylliumoxyd in einer Stickstoffatmosphäre auf Graphitunterlage zu schmelzen, eine in der Nähe von 2200° schmelzende graue, in konz. wässerigen Säuren heiss schnell lösliche Masse erhalten die reichliche Mengen Stickstoff enthielt.[1]) Es kann sich nur um Nitrid handeln, denn das Oxyd löst sich nur langsam in kochender starker Schwefelsäure. Sodann ist in Patenten mehrfach die Rede von Berylliumnitrid. Die Bad. Anilin- und Sodafabrik spricht im D.R.P. 237 436 von 1909[2]) von der Reinigung der Nitride des Si, Ti, Zr und Be, und erwähnt im D.R.P. 243 839 von 1909[3]) die günstige Wirkung einer Beimengung von Berylliumoxyd zur Tonerde bei der Darstellung von Aluminiumnitrid. Im Franz. Patent 438 248 von 1911[4]) der Soc. générale des nitrures ist eine direkte Darstellungsmethode beschrieben, im Erhitzen eines Oxyd-Kohlegemisches im Stickstoffstrom auf 1400—1500° bestehend. Sodann habe ich bei nicht vollständigem Ausschluss des Stickstoffs bei der Carbiddarstellung stets Stickstoffhaltige Präparate erhalten.

Zu meinen Versuchen habe ich ein Gemisch aus Berylliumoxyd und Zuckerkohle im stöchiometrischen Verhältnis Be O : C gewählt, von der Überlegung geleitet, dass die Reduktion zu Metall nach Be O + C = Be + CO bei 1400°—1500° zum Beispiel, an und für sich zwar nicht möglich ist, dagegen möglich wird bei Gegenwart eines dritten Stoffes, mit dem Beryllium sofort reagieren kann, wie Stickstoff, im Sinne der altbekannten *Oerstedt*'schen Reaktion wie sie zur Darstellung des Aluminiumchlorids, aus Oxyd, Kohle

[1]) Z. a. Ch. 82, 379.
[2]) C. II. 650 (1911).
[3]) C. I. 865 (1912).
[4]) Chem. Ztg. 36, 514 (Rep.)

und Chlor benützt wurde. Das Gemisch war durch Pressen dichter gemacht und kam grob zerkleinert zur Anwendung.

Im Heräusofen auf fast 1300° erhitzt, wurde kein Stickstoff aufgenommen. Ebenso konnte nach halbstündigem Erhitzen im elektrisch geheizten Graphitrohr bei 1450°, 1530° und 1650° Ammoniakentwicklung beim Kochen mit Natronlauge nur spurenweise durch den Geruch wahrgenommen werden. Dagegen enthielt das Produkt nach 20 Minuten dauerndem Erhitzen auf 1680° 1 % Stickstoff. Rasche Stickstoffaufnahme vollzieht sich bei 1900°; schon 8 Minuten langes Erhitzen hatte genügt, um reichlich Nitrid zu bilden. 94,1 mgr gaben beim Zersetzen mit 20 % H_2SO_4 0,4 cm^3 Gas und verbrauchten 13,8 cm^3 0,1 n HCl = 37 mgr Be_2N_2 oder 40,2 %. Es drängte sich darum die Frage auf, ob der Nitridbildung Reduktion zu Carbid vorangehen müsse; dazu wurde Carbid in einer Stickstoffatmosphäre während 3 Minuten auf 1920° erhitzt. 0,1017 der erhaltenen Masse entwickelten beim Zersetzen nur noch 2,9 cm^3 Gas und verbrauchten 25,5 ccm 0,1 n HCl, was 3,8 % Be_2C und 68,6 % Be_3N_2 ergiebt; das bei vollständigem Umsatz nach

$$3\,Be_2C + 2\,N_2 = 2\,Be_3N_2 + 3\,C$$

gebildete Gemisch enthält 75 % Nitrid; ein 90 %iges Carbid sollte ein 70,3 %iges Nitrid liefern.

Mit dem Nachweis dieser beinahe momentanen Reaktion ist allerdings die Annahme, aus Oxyd und Kohle müsse zuerst Carbid gebildet werden und dieses werde dann sofort in Nitrid umgesetzt, noch gar nicht bewiesen, obwohl die Tatsache, dass die Temperatur, bei der das Gemisch rasch Stickstoff aufnimmt, mit der Temperatur zusammenfällt bei der auch die Carbidbildung rasch vor sich geht, dafür spricht. Es ist immer noch der Fall denkbar, dass das durch Reduktion gebildete Metall direkt in Nitrid übergeht, der Nachweis des Berylliummetalls aber wegen der Gegenwart von Kohle nicht möglich ist. Die Entscheidung wird deshalb ohne Berücksichtigung der thermochemischen Verhältnisse nicht möglich sein.

Zusammenstellung der Resultate.

1. Das Verfahren zur Darstellung des reinen Berylliummetalls wird vervollkommnet.
2. Das Metall lässt sich verflüchtigen, bevor ein Sieden beobachtet werden kann.
3. Die von *Spengel* gemachten Angaben über die Existenz einer Verbindung $Be_3 N_2$ aus Metall und Stickstoff oder Metall und Ammoniak haben sich bestätigt. Bildung von Verbindungen, die zudem noch Wasserstoff enthalten, tritt nie ein.
4. Durch Erhitzen in Stickstoff auf 2200° lässt sich Berylliumnitrid schmelzen.
5. Schon beim Schmelzen, sicher aber bei wenig höherer Temperatur tritt Zerfall in die Elemente ein.
6. Es wird die Darstellung und Reinigung von Berylliumcarbid bei wesentlich niedrigerer Temperatur als der mit dem Moissanofen erreichbaren, beschrieben.
7. Mit Stickstoff reagiert das Carbid bei 1000° und darüber so, dass nur Nitrid und Kohle entstehen.
8. Ein Gemisch von Berylliumoxyd und Kohle nimmt erst bei Temperaturen, wo die Carbidbildung auch eintritt, rasch Stickstoff auf.

II.

Über neue Produkte der elektrochemischen Oxydation des Phenols.

Theoretischer Teil.

1. Das Problem.

Phenol ist zu verschiedenen Malen der Elektrolyse in neutraler oder saurer Lösung unterworfen worden. Dabei wurden im Wesentlichen Hydrochinon, Brenzcatechin, und niedere Abbauprodukte, wie Maleïnsäure, Oxalsäure, Ameisensäure, Kohlendioxyd und Kohlenoxyd erhalten.[1]) Ein einziges Produkt, das von *Drechsel* bei der Wechselstromelektrolyse des Phenols aufgefundene *p-p'*-Diphenol schien dafür zu sprechen, dass die Oxydation von Phenol doch nicht in einem Sprung oder ausschliesslich zu Hydrochinon und Brenzcatechin führe. Ein weiterer Anhaltspunkt in dieser Richtung liegt in den Beobachtungen von *Fr. Fichter* und *R. Stocker*, die aus *p*-Xylol das aetherartige *p*-Di-Xylylendioxyd, aus Thymol das Bithymol erhalten hatten. Dass solche Zwischenprodukte bisher bei der Gleichstromelektrolyse des einfachen Phenols nicht gefasst wurden, liegt daran, dass ein grosser Stromüberschuss angewandt wurde, der alles Ausgangsmaterial angriff und zu wasserlöslichen Verbindungen oxydierte. Allerdings spricht *Stocker* in seiner Dissertation von einer im Verlaufe des Prozesses sich bildenden Harzschicht, in der er das *p-p'*-Diphenol vermutet, die Harze verschwanden aber im weitern Verlauf der Oxydation wieder. Ich habe es mir deshalb zur Aufgabe gesetzt, den Verlauf der Elektrolyse von Phenol mit Gleichstrom ohne Trennung von Kathoden- und Anodenraum nach Zwischenprodukten analog dem von *E. Drechsel* mit Wechselstrom erhaltenen Diphenylderivat zu untersuchen.

[1]) E. Drechsel, J. pr. Ch. 22, 476; 29, 229; 38. 65;
R. Kempf, J. pr. Ch. 83, 329 (1911);
F. Fichter und R. Stocker, B. 47, 2003.
In der älteren Untersuchung von Bartoli und Papasogli, Gaz. chim. 14. 103 werden höchst komplizierte Stoffe, $C_{65}H_{48}O_{22}$, $C_{44}H_{30}O_{15}$, $C_{29}H_{20}O_8$ etc. beschrieben die bei elektrolytischer Oxydation von Phenol in Kalilauge an Kohleanoden entstehen.

2. Oxydationsmethode.

Die zwischen Bleielektroden durchgesandte Elektrizitätsmenge war so berechnet, dass sie bei vollständiger Ausnützung das Phenol nur bis zu Diphenol hätte oxydieren können. Denn nach einem allgemein bei anodischer Oxydation geltenden Prinzip ist die Isolierung von Zwischenprodukten nur möglich, wenn man dafür sorgt, dass ein grosser Teil des Ausgangsmaterial gar nicht angegriffen wird; dieses Gesetz gilt für anodische Oxydation organischer wie anorganischer Verbindungen, und hat z. B. erlaubt den Verlauf der Oxydation des Ammoniaks[1]) oder der Sulfoessigsäure[2]) aufzuklären. Im vorliegenden Fall lässt sich z. B. Brenzcatechin nur dann fassen, wenn das Phenol in einer so grossen Konzentration vorhanden ist, dass es trotz der energischer depolarisierenden Kraft des Brenzcatechins doch die Oxydationswirkung der Anode ganz auf sich konzentriert. Wenn entsprechend der Gleichung:

$$2\,C_6\,H_5\,OH + O + 2\,Farad = C_{12}\,H_8\,(OH)_2 + H_2\,O$$

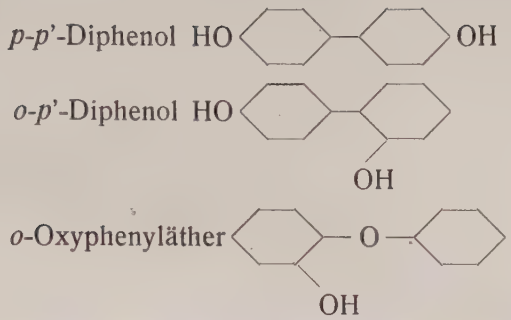
94 gr Phenol in wässeriger Schwefelsäure mit 27,5 Ampèrestunden oxydiert werden, so bleibt etwa die Hälfte unangegriffen in Form eines schwarzbraunen Öles zurück. Wird nun durch Destillation im Vakuum das Phenol entfernt, so hinterbleibt ein höher siedender schwarzer Rückstand, der beim Erkalten zu einer glasigen harten spröden Masse erstarrt und dessen Gewicht pro Ampèrestunde 0,7—0,8 gr beträgt. Daraus lassen sich dann durch weitere Destillation im Vakuum Diphenylderivate gewinnen; der grösste Teil jedoch konnte nicht destilliert werden und scheint aus noch höheren Kondensationsprodukten des Phenols zu bestehen, denn er löst sich immer noch in Natronlauge auf.

---

3. Die Produkte.

Von in Wasser schwer löslichen und darum in der öligen Phenolschicht abgeschiedenen Verbindungen wurden einstweilen rein dargestellt und eindeutig indentifiziert

[1]) G. Oesterheld, Z. a. Ch. 86, 105.
[2]) Fr. Fichter, Z. El. Ch. 20,. 471 (1914).



In der wässerigen Lösung fanden sich Hydrochinon und Brenzcatechin.

Die wasserlöslichen niedrigeren Abbauprodukte der aliphatischen Reihe waren für mich von geringerem Interesse und ich habe darum auf ihren Nachweis verzichtet.

Diese Resultate sind in zweifacher Hinsicht interessant; sie bestätigen erstens die Annahme von Zwischenprodukten bei der elektrolytischen Oxydation des Phenols, die demnach sehr kompliziert verläuft. Zweitens beweist speziell die Isolierung des Benzcatechins sowohl in Substanz als auch in Form seines Monophenyläthers, dass lediglich die zu weit getriebene Oxydation bei den Versuchen *Stockers* Schuld daran war, dass das Brenzcatechin damals immer nur durch die empfindliche Eisenchoridreaktion nachgewiesen werden konnte, während *R. Kempf* es offenbar gänzlich übersah. *Drechsel* ist es nur infolge der milden Oxydationswirkung eines Wechselstromes von 30 Perioden gelungen, Brenzcatechin als solches zu fassen. Auch bei meiner Versuchsanordnung findet sich indessen Hydrochinon stets in bedeutend grösserer Menge, denn es liefert ein relativ beständiges Oxydationsprodukt, das *p*-Chinon, das an der Kathode wieder zu Hydrochinon reduziert wird und so erhalten bleibt; eine analoge Reaktionsmöglichkeit ist beim Brenzcatechin ausgeschlossen. Das Resultat der Oxydation von Benzol oder Phenol mit Wasserstoffsuperoxyd[1]), dem in seiner Wirkungsweise der elektrochemischen Oxydation am besten vergleichbaren chemischen Oxydationsmittel, wo das Mengenverhältnis des entstandenen Hydrochinons zum Brenzcatechin gerade umge-

[1]) Cross, Bevan und Heiberg B. 33, 2015.
Martinon, B. 18 Ref. 379.

kehrt ist, hat deshalb nichts Befremdendes mehr; beim Arbeiten mit Wasserstoffperoxyd ist die Gefahr der Weiteroxydation des Brenzcatechins viel geringer.

Die schon von *Fichter* und *Stocker* im Gegensatz zu *R. Kempf* ausgesprochene Überzeugung, dass der Verlauf der Oxydation des Phenols nicht durch die Anwendung einer Bleisuperoxydanode bedingt sei, und dass die oben aufgezählten Oxydationsprodukte nicht einer spezifischen Wirkung des Bleisuperoxyd zugeschrieben werden dürfen, wurde bekräftigt durch einen Versuch mit Platinanode, der dieselben Verbindungen ergab. Allerdings zeigte sich dabei deutlich die grössere Oxydationskraft einer Platinanode, indem nach 24 Ampèrestunden aus dem dunklen Öl nur etwa 2 gr hochsiedender Rückstand, der die Kondensationsprodukte enthält, gewonnen wurde, während an der Bleikathode unter sonst gleichen Umständen die Menge des hochsiedenden Rückstandes etwa 10 Mal grösser ist. Die Primärprodukte sind also am Platin grösstenteils zu wasserlöslichen Dioxybenzolen und deren Spaltungsprodukten oxydiert worden; qualitativ verläuft die anodische Oxydation in beiden Fällen unter Hydroxylierung der Kernwasserstoffatome und unter Zusammenschweissung der Kerne zu Diphenylderivaten, aber quantitativ sind die Verhältnisse an Platinanoden zu Gunsten der höheren Oxydationsstufen, der Dioxybenzole, verschoben.

---

4. Weiteroxydation der ersten Produkte.

Oxydiert man Phenol an Platin- oder Bleidioxydanoden länger als oben angegeben, so verschwinden die schwer löslichen Diphenole und man erhält schliesslich nur noch Hydrochinon und Brenzcatechin. Offenbar gehen also die Diphenole schliesslich in Dioxybenzole über. Dass dies tatsächlich eintritt, geht aus der elektrochemischen Oxydation von *p-p'* Diphenol an Platin- und Bleianoden und von *o-p'* Diphenol an Bleianoden hervor; es konnte in beiden Fällen Chinon-Hydrochinon, im letzteren Fall auch Brenzcatechin, wenigstens durch die Eisenchloridreaktion nachgewiesen werden.

Ich möchte nun nicht behaupten, dass der Weg vom Phenol zu den Dioxybenzolen notwendigerweise stets über die Dioxydiphenyle geht (was kaum zu entscheiden sein wird); teilweise entstehen jedoch die Dioxybenzole sicher auf diesem Umweg.

---

5. Analogie der elektrochemischen Oxydation mit andern Oxydationsvorgängen.

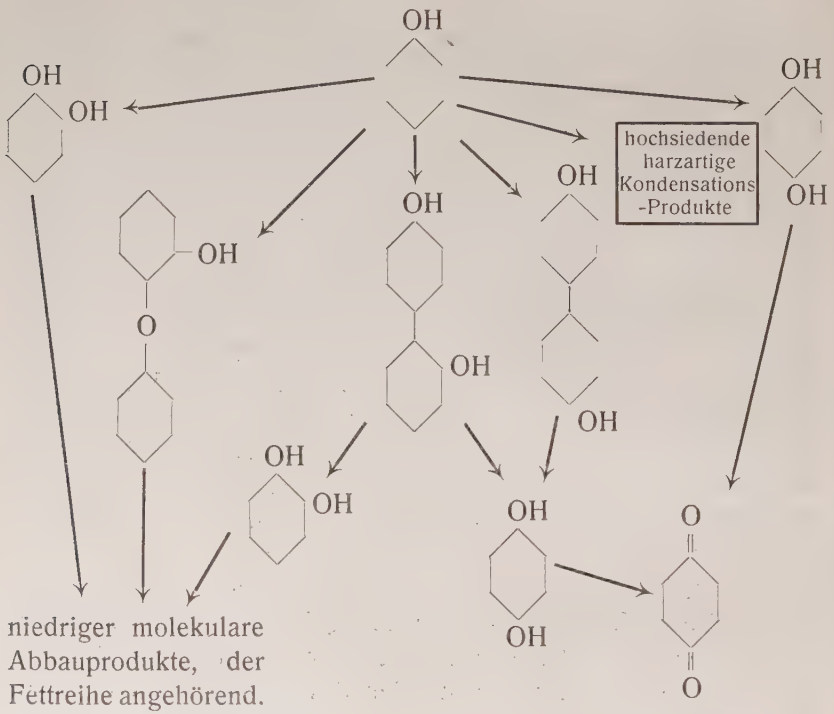
Die gefundenen Diphenole stellen wiederum ein Beispiel für die Analogie zwischen der Wirkung des anodischen Sauerstoffs und der des Wasserstoffsuperoxyds resp. dessen Abkömmlingen, den Peroxyden dar. Denn die Diphenole entstehen auch bei der Kalischmelze von Phenol[1]), wo bekanntlich der im Kaliumhydroxyd als Peroxyd gelöste Sauerstoff die Oxydation bewirkt. Das *p-p'* Diphenol hat *Dianin*[2]) aus Phenol durch Oxydation in schwach saurer Lösung mit Kaliumpermanganat erhalten; die Wirkung des Permanganats ist ebenfalls derjenigen des anodischen Sauerstoffs häufig vergleichbar. Das *o-p'*-Diphenol erhielten einerseits *Lincke*[3]) und andererseits *Herzig*[4]) durch Kalischmelze von Phenolsulfosäuren; genau bekannt wurde es aber durch *G. Schultz, H. Schmidt* und *H. Strasser*[5]), die es aus Diphenylin darstellten. Der *o*-Oxyphenyläther ist bisher noch nicht auf chemischem Weg als Produkt einer einfachen Oxydation des Phenols gefasst worden. *F. Ullmann* und *A. Stein*[6]) erhielten den Körper über seinen Methyläther, der aus Guajakol und Brombenzol oder aus Bromanisol und Phenol dargestellt wurde.

[1]) J. Barth und J. Schreder, B. 11. 1332 (1878).
[2]) B. 25, 334 Rep. (1892).
[3]) J. pr. Ch. [2] 8, 44.
[4]) B. 13. Rep. 2234.
[5]) Ann. 207. 348—360 (1881).
[6]) B. 39, 622 (1906).

---

6. Schema der elektrolytischen Oxydation des Phenols.

Versucht man schliesslich die bisher erlangten Kenntnisse über die anodische Oxydation des Phenols in einem Schema zusammen zu fassen, so ergiebt sich folgendes Bild:



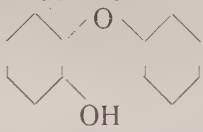
Das Phenol wird also auf sechs verschiedenen Wege angegriffen und oxydiert: zwei davon führen zu direkter Hydroxylierung, zwei zur Verknüpfung zweier Kerne durch Kohlenstoffbindung, einer zur Verbindung zweier Kerne durch Sauerstoffätherbildung und einer vermutlich zur Verknüfpung von mehr als zwei Kernen durch Kohlenstoff- oder Sauerstoffbindungen.

Die Bildung von Diphenylderivaten bei der elektrolytischen Oxydation des Phenols findet ihr Anagolon in der von *W. Löb*[1]) beobachteten Bildung von Tetramethylbenzidin aus Dimethylanilin;

[1]) Z. El. Ch. 7. 603.

allerdings will *Löb* darin eine Wirkung der Chromsäure sehen und dem elektrischen Strom nur die Regeneration des Oxydationsmittels auferlegen. Ein anderer analoger Fall ist die Bildung eines Dinaphtylderivates bei der anodischen Oxydation von Benzol-azo-β-naphtol (B.A.S.F. D.R.P. 88597 (1895); vergl. *A. Moser*, organische Elektro-Chemie S. 70.

Zur Bildung des *o*-Oxyphenyläthers



sind mehrere Analogiefälle bekannt (abgesehen von dem oben zitierten *p*-Dixylylendioxyd), wo in unmittelbarer Nähe der Anode Wasserabspaltungen auftreten: ein typisches Beispiel ist die elektrochemische Synthese des Acetamidins von *Fichter, Stutz* und *Grieshaber*[1]). Andere analoge Fälle sind die elektrochemische Nitrierung, *Trylle*r[2]), die elektrochemische Sulfurierung, *Merzbacher* und *Smith*[3]); die elektrochemische Esterbildung, *A. Renard*[4]); die Bildung von Hydrochinonätherschwefelsäure[5]).

[1]) Verhandlungen der Basler Naturforschenden Gesellschaft. 23. 253 (1912.)
[2]) D. R. P. 100 417 (1897).
[3]) Journ. Amer. Chem. Soc. 22, 723 (1900); K. Puls, Chem. Ztg. 25, 263.
[4]) Ann. chim. phys. [5] 17. 289 (1879).
[5]) Fichter und Stocker B. 47, 2003.

Experimenteller Teil.

1. Oxydation von Phenol.

Die Oxydation wurde in folgendem Apparate durchgeführt. Ein cylindrisches Bleigefäss von 9,5 cm inneren Durchmesser dient als Anode; concentrisch darin befindet sich die Kathode, eine Schlange aus 9 mm starkem Bleirohr von 1,7 m Länge, die durch ein Gestell aus Glasstäben im Abstand von ca. 1 cm von der Anode gehalten wird; die Kathode besorgt gleichzeitig auch die Kühlung, so dass die Elektrolyse bei 10°—12° durchgeführt werden konnte. 800—900 ccm Elektrolyt füllten das Gefäss ca. 14 cm hoch an, woraus sich eine Anodenfläche von rund 500 cm^2 ergibt. Elektrolysiert wurde mit der von *Fichter* und *Stocker* für die Ausbeute an Hydrochinon ermittelten günstigsten Stromdichte von 0,0025 Amp./cm^2, der in meinem Fall 1,25 Amp. entsprechen. Die durchgegangene Strommenge zeigte ein Stiazähler an. Um das Phenol als Tröpfchen suspendiert zu erhalten, ist energisches Rühren notwendig; das besorgte ein Schiffschraubenrührer, der die Flüssigkeit in dem von der Bleischlange gebildeten cylindrischen Raum wie in einer Pumpe emporhob und zwischen Anode und Kathode wieder herunterfallen liess. Als Elektrolyt diente die annähernd gesättigte Phenollösung, wie sie sich beim Aufarbeiten der vorhergehenden Elektrolyse ergab, der etwa 30 cm^3 konz. H_2SO_4 und Phenol zugesetzt wurden, welch letzteres sich bald verflüssigt. Gearbeitet wurde nach folgender Vorschrift. Nach 20-stündiger Dauer der Elektrolyse wird das schwere Öl im Scheidetrichter von der verdünnten wässerigen sauren Lösung getrennt und abgelassen. Die wässerige Schicht wird in einen Destillierkolben übergeführt und durch Erhitzen im Wasserbad unter partiellem Evacuieren durch Eindampfen soweit concentriert, dass später das Hydrochinon und Brenzcatechin rascher extrahiert werden können. Diese Operation gestattet gleichzeitig, das gelöste

Phenol mit den Wasserdämpfen überzutreiben. Später wird der Kolbeninhalt partiell neutralisiert und bis auf 100 cm^3 eingedampft, worauf beim Abkühlen ein grosser Teil der Schwefelsäure gebunden in Form von Glaubersalz auskrystallisiert und damit fortgeschafft werden kann. Die dabei abfallende wässerige Phenollösung wird in das Bleigefäss zurückgegeben und dient nach Zusatz von Wasser und Schwefelsäure als Elektrolyt für die folgende Elektrolyse. Setzt man diese um 12 h mittags in Gang, so stehen bis zum folgenden Morgen um 8 h 20 Stunden à 1,25 Amp. = 25 Ampèrestunden zur Verfügung, woraus die zuzusetzende Phenolmenge sich zu 85 gr berechnet. Die gesamte verarbeitete Phenolmenge betrug etwa 1 kg, die schliesslich erhaltenen Gesamtausbeuten dürfen jedoch nicht auf 1 kg Phenol bezogen werden, da viel Material beim Ausprobieren der Methoden der Aufarbeitung verloren ging.

a) Die wässerige Schicht.

Das Hydrochinon ist darin immer als solches enthalten, da beim Eindampfen nie durch Chinon gelb gefärbte Kondenswässer auftraten; eine Behandlung mit SO_2 fällt deshalb weg. Nur in den ersten Versuchen mit etwas höherer Stromdichte bildete sich aus Phenol und Chinon das Phenochinon, aus Petroläther in tiefroten Nadeln vom Schmelzpunkt 71° krystallisierend, das nach dem Abgiessen des Elektrolyten an den Wänden des Bleitopfes sich fand. Mein Augenmerk richtete sich hauptsächlich auf die Isolierung des von *Stocker* nie in grösserer Menge erhaltenen Brenzcatechins aus der wässerigen Lösung. Ich habe die aliphatischen Spaltungsprodukte einstweilen gar nicht berücksichtigt. Ein Abbau in dieser Richtung ist jedoch sicher unter den von mir angewandten Bedingungen eingetreten. Treibt man nämlich das Phenol aus möglichst neutraler Lösung über und säuert dann den heissen Rückstand an, so erkennt man deutlich den Geruch der höheren einbasischen Fettsäuren, wie Buttersäure u. s. w.

Scheidet man einen Teil der Schwefelsäure des Elektrolyten in Form von Glaubersalzkrystallen aus, so muss die in dem dunkelgefärbten Salz eingeschlossene beträchtliche Menge Mutterlauge durch Umkrystallisieren zurückgewonnen werden. Alle diese

dunklen eingedampften sauren Lösungen werden vereint und erschöpfend ausgeäthert, die ätherische Lösung mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet (um suspendierte Schwefelsäuretröpfchen zu entfernen) und destilliert. Es hinterbleibt ein dunkler Rückstand, der beim Abkühlen krystallisiert und zur Hauptsache aus Hydrochinon neben wenig Brenzchatechin besteht. Das Produkt wird mit wenig Wasser in Lösung gebracht und dann mit konz. Bleizuckerlösung ein dicker brauner Niederschlag gefällt, dessen Volumen sich beim Absaugen bedeutend vermindert. Die gewaschene Bleiverbindung des Brenzcatechins wird in der üblichen Weise mit Schwefelwasserstoffgas zersetzt und vom Bleisulfid abfiltriert; dem nur noch schwach gefärbten Filtrat kann nach dem Verjagen des Schwefelwasserstoffs durch Erwärmen im Vacuum das Brenzcatechin entweder durch Ausäthern oder durch Eindampfen im Vacuum entzogen werden. Die letztere Operation scheint mit geringen Verlusten verbunden zu sein, indem mit dem zuletzt abdestillierenden Wasser auch Brenzcatechin flüchtig ist; denn es bildeten sich in dem aufsteigenden Teil des auf das Kölbchen aufgesetzten rechtwinklig gebogenen Kühlrohrs einige Zeit nach beendetem Eindampfen Kryställchen, die die reine Brenzcatechinreaktion gaben. Zum Eindampfen der ätherischen Lösung benutzte ich ein aus 2 aufeinander geschliffenen gläsernen Halbkugeln bestehendes mit Hahnrohr versehenes Gefäss; ist der Äther verdunstet, so erwärmt man die evacuierte Kugel auf dem Wasserbad, wobei das Brenzcatechin teilweise an der kälteren Halbkugel in dünner Schicht sich langsam condensiert. Das zusammengeschabte Sublimat liefert durch Umsublimieren zwischen 2 Uhrgläsern weisse glitzernde Blättchen; auch aus dem Rückstand in der unteren Halbkugel lässt sich durch mehrfaches Sublimieren noch mehr davon gewinnen. Seine Menge hätte nicht zu einer Elementaranalyse gereicht; seine Identität mit o-Dioxybenzol wurde aber durch den Schmelzpunkt von 103°—104° und die sehr charakteristische Eisenchloridreaktion sicher nachgewiesen.

b) Die Ölschicht.

Das Öl wird zuerst durch Baumwollstoff filtriert, um das Bleisulfat zu entfernen; letzteres bildet sich aus dem Bleisuper-

oxyd infolge der Reduktionswirkung der vorhandenen Oxydationsprodukte des Phenols, z. B. des Hydrochinons. Taucht man nämlich ein mit Bleidioxyd überzogenes Bleiblech in eine Hydrochinonlösung, so krystallisiert auf seiner Oberfläche alsbald Chinhydron aus und die Farbe des Bleches verblasst; in Brenzcatechinlösung treten sofort braune Schlieren auf unter Reduktion des braunen Oxyds.

Nach Entfernung des Bleisulfats wird das Öl mit reinem Wasser im Scheidetrichter gewaschen bis das Wasser mit Kongopapier keine freie Mineralsäure mehr anzeigt. Sobald dieser Punkt annähernd erreicht ist, muss man dem Wasser etwas Natriumsulfat zusetzen, da man sonst eine nur langsam sich scheidende Emulsion erhält. Das nicht getrocknete Öl wird jetzt in einem Fraktionierkolben der Destillation im Vakuum unterworfen. Es geht zunächst reichlich Wasser mit wenig Phenol, später vorwiegend letzteres über, und bei ca. 70° und 11 mm Druck destilliert alsbald erstarrendes Phenol; man kühlt deshalb das absteigende Rohr nur mit Luft, um das Erstarren im Rohr zu verhüten, dafür aber die Vorlage mit Eis. Geht bei der Temperatur des siedenden Wasserbades nichts mehr über, so dient ein Ölbad zum Erhitzen. Das Thermometer im Kolbenhals steigt nun bis 160°, das übergehende Öl erstarrt aber nur mehr langsam oder gar nicht und wird darum gesondert aufgefangen. Verflüchtigt sich nichts mehr bei einer Ölbadtemperatur von 200°, so wird die Destillation abgebrochen und der schwarze Rückstand noch flüssig auf eine Steinplatte gegossen, wobei neben einem scharf reizenden Geruch auch der Geruch der Geraniumblätter wahrgenommen wird.

Das übergegangene Phenol wird zwecks Gewinnung einer geringen Menge höher siedender Anteile noch einmal fraktioniert und kann dann wieder in den Betrieb zurückkehren; der hierbei erhaltene Rückstand wird mit dem bei der ersten Destillation zwischen 120° und 200° Ölbadtemperatur übergangenen Öl vereinigt und von Neuem fraktioniert. Es wird dabei neben Phenol ein zähes gelbes Öl wie bei der nun folgenden Destillation des Harzes gewonnen und mit jenem Produkt zusammen verarbeitet.

Das zerkleinerte Harz, das ohne Rest in Alkali löslich ist und also noch immer Phenolcharakter besitzt, wird in eine Retorte

eingefüllt, eine Saugflasche als Vorlage angeschlossen und das Ganze evakuiert. Zum Heizen dient ein Salpeterbad aus gleichen Teile Kalium- und Natriumnitrat bestehend, das bei 220° schmilzt. Ist der Retorteninhalt flüssig, so evakuiert man mit der Wasserstrahlpumpe soweit bis Sieden eintritt; das hohe Vakuum der Pumpe wird durch Einlassen von Luft in die Saugleitung auf das richtige Mass herabgedrückt. In dem Masse wie das Sieden nachlässt, verbessert man das Vakuum. Es destilliert so ein in der Kälte zähes Öl, während hinten im heissen Retortenhals gelb gefärbte Krystalle sich ansetzen und langsam wachsen. Geht dann nach einiger Zeit bei 10 mm und 250° Badtemperatur nichts mehr über, so wird an die Destillationseinrichtung eine Öl-Kapselpumpe (System Gaede) angeschlossen, mit der nach und nach evakuiert wird; es gelang so den Druck bis auf 3 mm herunterzudrücken. In die Leitung war noch eine eisgekühlte Flasche eingeschaltet, um nicht kondensierte Dämpfe zurückzuhalten und sie nicht in die Pumpe eindringen zu lassen. Erhitzt man nun langsam bis auf 300°, so vermehrt sich vornehmlich die Krystallisation im obersten Teil des schwach geneigten Retortenhalses; es bilden sich dünne schmale Tafeln bis zu Zentimeterlänge, daneben geht aber auch ein im mittleren Teil des Halses schon amorph erstarrendes, in Alkali lösliches Öl von colophoniumartiger Beschaffenheit über. Mit der Temperatur wesentlich höher, bis 360°, zu gehen ist ohne Erfolg; es destillieren dabei weitere Mengen dieses Öles, wahrscheinlich aber unter gleichzeitiger Zersetzung, denn trotz fortwährenden Pumpens konnte das Vakuum nicht unterhalb 25 mm aufrecht erhalten werden. Ein grosser Teil, etwa $^4/_5$ des angewandten Harzes bleiben in der Retorte zurück.

Die Vorlage wird abgenommen, das im vordern Teil des Retortenhalses kondensierte, gewöhnlich schon durch feste Ausscheidungen undurchsichtige Öl zum Inhalt der Vorlage gegeben, dann der gelbe colophoniumartige Körper durch Erwärmen von den Wänden losgelöst und mit einem geeigneten Spatel herausgezogen. Die klebrige Krystallmasse lässt sich wieder leicht herausschaben. Ist man mit der Temperatur nicht allzuhoch gegangen, so ist der Retorteninhalt noch so flüssig, dass er durch Neigen in den Hals übergeführt werden kann, aus dem er mit einem langen Spatel unter Erwärmen herausgeholt wird.

c) Nachweis von *p-p'*-Diphenol.

Die schwer flüchtige Krystallmasse ist am leichtesten zu reinigen und wurde deshalb auch zuerst indentifiziert. Durch Erwärmen mit Toluol löst sich die klebrige Verunreinigung und es bleibt ein allerdings noch dunkles Krystallpulver zurück. Kocht man es mit Wasser so löst sich ein wenig darin auf und beim Erkalten erscheinen alsbald kleine flimmernde Blättchen. In Alkohol ist die Substanz leicht löslich; am besten eignet sich wässeriger Alkohol zum Umkrystallisieren. Zum Schluss wurde noch bei 11 mm und 250° in einem Reagensglas sublimiert. Die weisse Verbindung färbte sich beim Übergiessen mit Chlorkalklösung schön violett und besass den Schmelzpunkt 270°. Demnach kann es sich nur um das auch schon von *Drechsel* erhaltene γ-Diphenol oder genauer *p-p'*-Diphenol handeln.

d) Nachweis von *o-p'*-Diphenol.

Das zweite Diphenol sowie der damit isomere *o*-Oxyphenyläther stecken in der ersten Fraktion, in der Vorlage, verunreinigt durch den gelben alkalilöslichen colophoniumartigen Körper und Phenol, so dass die Trennung sehr erschwert ist und deshalb auch erst nach vieler Mühe gelang. Dieselben Körper enthält die schon früher erwähnte bei der Reinigung des Phenols erhaltene Fraktion. Sie werden deshalb zusammen verarbeitet. Man lässt etwa eine Woche stehen, während welcher Zeit die manchmal schon im Verlauf der Destillation beginnende weisse feste Ausscheidung sich vermehrt, sodass schliesslich das Öl ziemlich fest wird. Behandelt man jetzt mit Toluol und filtriert, so bleibt ein helles Pulver zurück, das mit Toluol gewaschen, ganz frei von Öl ist. Man darf nicht stark erwärmen, ansonst beim Abkühlen ölige Abscheidung erfolgt. Aus dem Filtrat wird das Toluol abdestilliert und der Rückstand aus einem Anschützkölbchen im Ölbad bei 11 mm ebenfalls destilliert. Es geht zuerst Phenol über, das entfernt wird, dann steigt das Thermometer, und von 150°—220° destilliert ein grosser Teil, der schon nach 1 bis 2 Tagen fest wird. Der bei dieser Reinigung abfallende schwarze Rückstand wurde nicht weiter verwendet. Das erstarrte Destillat

wird wieder in gleicher Weise der Toluolbehandlung unterworfen, die diesmal aber weniger Unlösliches giebt; bei erneuter Destillation des im Toluol Gelösten tritt das Festwerden noch schneller ein und es bleibt nur wenig im Toluol ungelöst. Schon dieser Umstand weist darauf hin, dass noch ein zweiter in Toluol löslicher Körper anwesend ist. Der darin unlösliche Teil besteht aus *o-p'*-Diphenol nebst etwas Hydrochinon, das durch Umkrystallisieren aus heissem Wasser entfernt wird; das Diphenol ist in kaltem Wasser viel schwerer löslich als sein Begleiter. Zur Reindarstellung genügt allerdings selbst eine mehrfache Wiederholung dieser Operation nicht; die Verbrennung lieferte darum zuerst zu viel Kohlenstoff. Dagegen ergab eine zweimalige Destillation den unter 11 mm Druck bei 206°—210° übergehenden Stoff rein weiss; sein Schmelzpunkt lag jetzt bei 162°—163°, und die Verbrennung ergab die Zusammensetzung eines Diphenols

0,1936 gaben	0,0966 gr H_2O und	0,5496 gr CO_2	
gefunden	5,58 % H	77,42 % C	
berechnet	5,4 %	77,4 %.	

Der Körper zeigt mit roher Schwefelsäure eine nicht gerade charakteristische schmutzig grüne Färbung; seine wässrige Lösung wird durch Ferrichlorid schwach braun gefärbt und scheidet bald darauf amorphe dunkle Flocken ab.

Schultz, Schmidt und *Strasser* beschreiben das aus Diphenylin oder *o-p'*-Diamidodiphenyl erhaltene *o-p'*-Diphenol als einen bei 161° schmelzenden und bei 342° siedenden Stoff, der mit roher Schwefelsäure sich blaugrün färbt und von Eisenchlorid in einen braunen amorphen Körper verwandelt wird. Die völlige Übereinstimmung jener Beschreibung mit meinen Beobachtungen dürfte zur Indentifizierung genügen.

e) Nachweis des *o*-Oxyphenyläthers.

Der vom *o-p'*-Diphenol befreite Rückstand wurde durch wiederholte Destillation im Vakuum von dem unerwünschten harzartigen amorphen Begleiter getrennt, bis dass die zwischen 150° und 166° übergehende Fraktion sofort erstarrte, und, mit Wasser gekocht, beim Abkühlen nach kurzer Zeit in feinen weissen Nadeln krystallisierte. Zum Umkrystallisieren eignet sich verdünnter

Alkohol; diese Methode allein führte jedoch auch hier nicht zum Ziel. Erst durch Destillation, wobei zwischen 151° und 155° bei 11 mm ein weisser, bei 106°—107° schmelzender Körper überging, wurde genügende Reinigung erreicht.

Verbrennung:

0,1891 gr gaben 0,0911 gr H_2O und 0,5378 gr CO_2
gefunden 5,39 % H „ 77,56 % C.

Aus diesen Zahlen geht die Zusammensetzung $C_{12}H_{10}O_2$ hervor, die 5,4 % H und 77,4 % C verlangt. Der Stoff zeigte folgende Reaktionen: mit Eisenchlorid eine ganz geringe Färbung, die man nur durch einen Vergleichsversuch mit reinem Wasser erkennt; nach kurzer Zeit tritt aber Trübung durch einen hellen Niederschlag ein. Mit Wasserdampf lässt sich der Körper rasch destillieren; leider habe ich die praktische Bedeutung dieser Eigenschaft erst zu spät erkannt, sonst hätte ich ihn in grösserer Menge und mit geringer Mühe erhalten, da beim Umkrystallisieren wegen der erheblichen Flüchtigkeit Verluste eintraten; man beobachtet dabei ganz deutlich den oben erwähnten Geruch nach Geraniumblättern. Mit Natronlauge tritt sofort Lösung ein und auf Zusatz von Säure wieder Fällung.

Nach diesen Eigenschaften kann es sich nur um den von *F. Ullmann* und *Stein* dargestellten Monophenyläther des Brenzcatechins handeln, der folgendermassen beschrieben wird: Sm. 107°, Wasser löst in der Hitze geringe Mengen, die Lösung färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid rötlich unter gleichzeitiger Trübung, mit Dampf flüchtig usw.

f) Ausbeuten.

Was die Ausbeuten an Rohprodukten betrifft, so wurden gewonnen: *p-p'*-Diphenol 4—5 gr
o-p'-Diphenol 10—12 gr
o-Oxyphenyläther 2,5 gr.

Diese Zahlen geben aber bei weitem nicht die Mengenverhältnisse in dem bei der Elektrolyse erhaltenen Öl an; mit einer leistungsfähigeren Trennungsmethode liesse sich besonders die Ausbeute an dem Äther ganz wesentlich erhöhen.

Das Hauptprodukt der Oxydation ist der bei der Destillation in der Retorte verbleibende tiefdunkle, in Alkali lösliche, und daraus in amorphen graubraunen Flocken fällbare Rückstand. Es ist bis jetzt weder aus ihm noch aus dem im Verlaufe der Destillation sich abscheidenden gelben colophoniumartigen Harz etwas Einheitliches erhalten worden. Bei der Zinkstaubdestillation verkohlt der grösste Teil; in geringer Menge wird dabei ein in Natronlauge unlösliches Öl erhalten in dem der Kohlenwasserstoff Diphenyl nachgewiesen wurde. Es dürfte sich um hochmolekulare, mehrkernige Kondensationsprodukte handeln; da die in Betracht kommenden Körper bisher auf synthetischem Wege nicht dargestellt wurden, so musste von einer weiteren Untersuchung vorderhand abgesehen werden.

Um Aufschluss über die Rolle der beiden Diphenole zu erhalten, wurden sie für sich unter gleichen Bedingungen wie das Phenol der Oxydation unterworfen.

---

2. Oxydation von *p-p'*-Diphenol.

a) Darstellung des *p-p'*-Diphenols.

Benzidin wurde nach folgendem Rezept diazotiert (Möhlau und Bucherer, Farbenchemisches Praktikum pag. 153): 9,2 gr Benzidin wurden unter Rühren mit 25 cm^3 konz. Salzsäure und 25 ccm heissem Wasser versetzt; zu dem dünnen Krystallbrei des Chlorhydrats giesst man 200—300 ccm heisses Wasser, wodurch vollkommene Lösung eintritt, und kühlt, immer unter Rühren, auf 0° ab; das Salz scheidet sich teilweise wieder aus. Durch Zutröpfeln der nötigen Menge Natriumnitritlösung (etwas mehr wie 6,9 gr in 50 ccm Wasser) zur mit Eis versetzten Lösung (das Ende der Reaktion wird mit Kaliumjodidstärkepapier oder mit Natriumacetat erkannt), erhält man eine hellgelb gefärbte Diazolösung. Zum Verkochen verdünnt man noch mit Wasser auf zirka 1 Liter und leitet Dampf ein; es scheidet sich ein lehmgelbes Pulver ab, das abgesaugt und abgepresst wird. Zur Reinigung löst man es in warmem Alkohol, filtriert vom Ungelösten ab, und

lässt in 2 Liter heisses Wasser, dem noch Alkohol zugesetzt wurde, einlaufen. Es bleibt nur ein Teil gelöst, der beim Abkühlen der filtrierten Lösung auf 20°—30° in fast weisser Form ausfällt. Die Mutterlauge wird wieder zur Extraktion des auch in heissem Wasser recht schwer löslichen Diphenols benützt; die Ausbeute beträgt 80—85 % der Theorie.

b) Elektrolytische Oxydation des *p-p'*-Diphenols in wässeriger Schwefelsäure.

Das noch nicht ganz reine Produkt wurde der Oxydation in dem schon beschriebenen Bleitopf unterwofen bei 15°—20°; wegen der unglaublich geringen Löslichkeit in kalter verdünnter Schwefelsäure (600—700 ccm und 10 cm^3 konz. H_2SO_4) ist möglichst feine Suspension notwendig, um überhaupt einen Angriff zu ermöglichen. Man löst dazu etwa 2 gr *p-p'*-Diphenol in Natronlauge und lässt unter Rühren in die Säure fliessen. Während der Elektrolyse verursacht starkes Rühren lästige Schaumbildung. Schickt man 2 Ampèrestunden durch (186 gr brauchen 55 Ampèrestunden zur Oxydation zu 2 Mol Hydrochinon), so ist der allergrösste Teil gar nicht verändert, der Elektrolyt hat sich auch nicht dunkel gefärbt, und nach dem Einleiten von Schwefeldioxydgas zur Reduktion von Chinon und Eindampfen im Destillierkolben bei Wasserbadtemperatur und unter mässigem Evakuieren ist Hydrochinon höchstens spurenweise durch den Chinongeruch beim Kochen mit Ferrichlorid wahrzunehmen. Eine zweite Elektrolyse von 20 Ampèrestunden Dauer hatte ein ganz negatives Resultat, offenbar weil das bischen Hydrochinon der Zerstörung anheimgefallen war.

In folgendem Versuch dagegen liess sich Chinon bequem finden. 2 gr Diphenol werden mit etwa 5 Ampèrestunden behandelt und vom Ungelösten abfiltriert; das letztere wird dann in Natronlauge gelöst, in frischer Säure wieder suspendiert und von Neuem oxydiert. Nach fünfmaliger Wiederholung dieses Verfahrens blieben immer noch 1,5 gr unangegriffen zurück. In den schwach gelb gefärbten Elektrolyten (zusammen mehr wie 3 Liter) wird etwas Schwefeldioxyd eingeleitet und hierauf eingedampft; der stark schwefelsauren Lösung wird durch Ausäthern das Hydrochinon

entzogen, das beim Verdunsten des Äthers als bräunliches Öl zurückbleibt. Destilliert man es mit Ferrichlorid und wenig Wasser, so geht mit den Wasserdämpfen Chinon über, so reichlich, dass im Kühler sich gelbe Nadeln ansetzen und ein stark gelb gefärbtes Destillat in die Vorlage tropft. Ich habe versucht, das Chinon durch Ausäthern zu gewinnen, dabei jedoch infolge seiner Flüchtigkeit mit Ätherdampf und mehr noch beim Stehenlassen an der Luft viel verloren.

c) Elektrolytische Oxydation des *p-p'*-Diphenols in Eisessig-Schwefelsäure.

In einem weiteren Versuch wurden 7 gr Diphenol in warmem Eisessig gelöst; die verwendeten 500 cm^3 genügten jedoch bei weitem nicht zur Lösung in der Kälte, umsomehr als noch 20 ccm 2 n H_2SO_4 nötig waren zur Erhöhung der Leitfähigkeit. Als Anode diente ein glattes Platinblech von 140 cm^2 Fläche; es wurde während 45 Stunden ununterbrochen oxydiert mit 0,44 Ampère. Die durchgesandten 20 Ampèrestunden liessen wieder den grössten Teil unangegriffen. Der braune Elektrolyt wurde im Vakuum konzentriert und im evakuierten Exsikkator über Kaliumhydroxyd stehen gelassen; der braune schmierige Rückstand hielt den Eisessig äusserst hartnäckig zurück. Die Destillation mit Ferrichlorid und etwas Wasser gab wieder ein gelb gefärbtes Destillat, das mit Schwefeldioxyd entfärbt und ausgeäthert wurde. Das zurückbleibende Hydrochinon reinigt man durch Krystallisation aus kochendem Benzol und Sublimation; die Nädelchen zeigen den richtigen Schmelzpunkt von 169°.

Dass nur ein so geringer Bruchteil des *p-p'*-Diphenols angegriffen wird, ist lediglich auf seine Schwerlöslichkeit zurückzuführen. Bei der Phenolelektrolyse bestehen günstigere Bedingungen, indem sich das Diphenol im Phenol löst und dadurch leichter im Wasser verteilt und gelöst wird.

3. Oxydation von *o-p'*-Diphenol.

Das *o-p'*-Diphenol löst sich in kaltem Wasser leichter als sein Isomeres; die Oxydationsprodukte sind deshalb auch einfacher nachzuweisen. Dazu wurden 0,75 gr *o-p'*-Diphenol in 2 n-Na OH gelöst und unter Rühren zu 150 cm^3 Wasser und 5 cm^3 konz. H_2SO_4 gegeben; ein Teil fällt dabei aus und bleibt auch während der Elektrolyse ungelöst. Die benutzte Bleianodenfläche von rund 150 cm^2 gestattete eine Stromstärke von 0,37 Ampère, die während 10 Stunden bei 20° unterhalten wurde. Der nach dieser Zeit filtrierte und mit Schwefeldioxyd behandelte Elektrolyt wurde nach dem Eindampfen ausgeäthert, der Extrakt getrocknet, vom Äther befreit, und der Rückstand in Wasser gelöst, von einer mit Bleiacetat erhaltenen Fällung abfiltriert, und abermals ausgeäthert; der schliesslich verbleibende Rückstand gab bei der Destillation mit wässeriger Ferrichloridlösung einige gelbe Kryställchen im Kühler nnd ein gelbes Destillat, das gekocht den stechenden Chinongeruch erzeugt. Der Bleiniederschlag wurde in Wasser suspendiert und mit Schwefelwasserstoff zersetzt; das durch Erwärmen im Vakuum von Schwefelwasserstoff befreite und gleichzeitig konzentrierte Filtrat zeigte mit Ferrichlorid eine unreine Grünfärbung, die auf Zusatz von Soda in rotbraun umschlug und damit auf Brenzcatechin hindeutete.

---

4. Oxydation von Phenol an Platinanode.

Zum Beweis, dass nicht die Gegenwart von Bleidioxyd notwendig ist zur Bildung der gefundenen Kondensationsprodukte des Phenols, wurde in einem kleinen Versuch 3 mal je 30 gr Phenol in mit Schwefelsäure versetzter wässeriger Phenollösung (je 500 cm^3) suspendiert und mit je 8 Ampèrestunden an einer glatten Platinanode elektrolysiert; die Stromstärke pro 140 cm^2 Anodenfläche war 0,35 Ampère (Dichte 0,0025 cm^2). Die Anordnung war im übrigen dieselbe wie bei der Oxydation im Bleigefäss; ebenso die Aufarbeitung des erhaltenen helleren Öles. Die wässerige Schicht habe ich vernachlässigt.

War nun das Phenol durch Destillation aus dem Wasserbad grösstenteils entfernt, so wurden bei weiterem Erhitzen des zirka 3 gr betragenden Rückstandes im Ölbad bis 270° und 10 mm dieselben Produkte erhalten neben einem schwarzen nicht destillierbaren Harz. Im vordersten Teil des absteigenden Rohres des Fraktionierkolbens kondensierte sich etwas Phenol, das mit Äther herausgewaschen wurde; dann folgte eine ölige Krystallmasse, die, mit Äther herausgelöst und mit Wasser zusammen destilliert, sich verflüchtigte und alsbald in weissen Nädelchen krystallisierte. Der allerdings etwas zu niedrige Schmelzpunkt von 104°, sowie der Geruch nach Geranium und die Trübung mit Ferrichlorid lassen den Körper als *o*-Oxyphenyläther erkennen.

Im obersten Teil des Rohres, und hauptsächlich an der Wandung des Kolbenhalses fand sich ein weisses Destillat, das mit Toluol gewaschen und daraus krystallisiert, nach zweimaliger Sublimation im evakuierten Reagensglas den Schmelzpunkt und die Chinonreaktion des Hydrochinons zeigte; das *o-p'*-Diphenol konnte jedenfalls nur infolge der geringen angewandten Mengen nicht gefasst werden.

An der Siedecapillare endlich, hatte sich das schwer flüchtige *p-p'*-Diphenol in dünnen, schmalen gelben Blättern genau wie bei der früher beschriebenen Destillation angesetzt; es wurde mit Toluol gewaschen und dann aus siedendem Wasser krystallisiert, wobei es beim Abkühlen wie immer als flimmernde Blättchen erschien; der Schmelzpunkt des hierauf noch 2 mal sublimierten Diphenols lag bei 269°, und es wurde durch Chlorkalklösung violett gefärbt.

Zusammenstellung der Resultate.

1. Bei der elektrolytischen Oxydation von Phenol mit Gleichstrom in schwefelsaurer Lösung an Bleisuperoxydanoden entstehen ausser den bisher bekannten Produkten Hydrochinon und Brenzcatechin noch *p-p'*-Diphenol, *o-p'*-Diphenol, *o*-Oxyphenyläther und höher molekulare Kondensationsprodukte von Phenolcharakter.
2. Das von *Drechsel* bei der Wechselstromelektrolyse erhaltene, von *Stocker* aber nur in untergeordneter Menge gefundene Brenzcatechin wird in Substanz isoliert.
3. Das von *Drechsel* bei der Wechselstromelektrolyse erhaltene, seither nicht wieder bei elektrolytischer Oxydation des Phenols aufgefunden *p-p'*-Diphenol wird aus den öligen hochsiedenden Produkten der Oxydation herausdestilliert.
4. Bisher von keinem Autor vorausgesehen wurde die Bildung des *o-p'*-Diphenols, das als ein Hauptprodukt der elektrolytischen Oxydation des Phenols erscheint.
5. Ebensowenig ist bisher etwas bekannt gewesen von der Möglichkeit der Bildung des *o*-Oxyphenyläthers, der durch einen Anhydrisierungsvorgang entsteht.
6. In den von mir noch nicht getrennten hochsiedenden und amorphen oder schwer krystallisierbaren, reichlich entstandenen Produkten müssen noch hochmolekulare Phenole oder Phenoläther vorliegen.
7. Die Bildung der geschilderten Produkte der elektrochemischen Oxydation des Phenols ist geknüpft an die Verwendung ungenügender Strommengen; dagegen spielt die Natur der Anode nur eine Rolle bezüglich des Verhältnisses der verschiedenen Oxydationsprodukte zu einander, nicht aber bezüglich des qualitativen Verlaufes der Oxydation.
8. Die Diphenole geben bei weiterer Oxydation Hydrochinon und Brenzcatechin; doch ist kaum anzunehmen, dass die Bildung der beiden Dioxybenzole nur auf dem Umweg über die Diphenole erfolgt.

Vita.

Ich, Emil Brunner von Basel, wurde als Sohn des Joseph Brunner, Buchhalter von Basel, und dessen Ehefrau Emilie geb. Rottner am 17. April 1892 in Basel geboren. In Basel besuchte ich die Primarschule, das untere Gymnasium und die obere Realschule; im Herbst 1910 bestand ich die Maturitätsprüfung und widmete mich seitdem dem Studium der Chemie an der Universität Basel. Im Sommersemester 1912 war ich Vorlesungsassistent, im Wintersemester 1914/15 Privatassistent des Herrn Prof. F. Fichter. Seit 15. April 1915 bin ich als Unterrichtsassistent an der anorganischen Abteilung der chemischen Anstalt angestellt.

Mit vorliegenden Untersuchungen habe ich mich seit Dezember 1913 auf Anregung Prof. Fichters beschäftigt.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Übungen folgender Herren: *A. Bernoulli*, *Fr. Fichter*, *R. Fueter*, *A. Hagenbach*, *E. Hecke*, *J. Obermiller*, *H. Rupe*, *O. Spiess*, *H. Veillon*, *K. Von der Mühll* und *H. Zickendrath.*

Allen diesen Herren sei für ihre Bemühungen bestens gedankt.